

Sur les propriétés élastiques et magnétiques des métaux de transition

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique

par
Denis BICHSEL
de Neuchâtel

Thèse N° 1904

GENÈVE
Imprimerie Nationale
1979

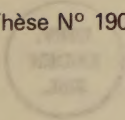
Sur les propriétés élastiques et magnétiques des métaux de transition

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention physique

par
Denis BICHSEL
de Neuchâtel

Thèse N° 1904



GENÈVE
Imprimerie Nationale
1979

La faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs
C.P. ENZ, professeur ordinaire et directeur de thèse,
A. QUATTROPANI, professeur (Ecole Polytechnique Fédé-
rale - Lausanne) et W. Baltensperger, professeur (Eco-
le Polytechnique Fédérale - Zürich) autorise l'impres-
sion de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur
les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 9 janvier 1979

Le Doyen

Bernard LEVRAT

Thèse N° 1904



Préface.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur Charles P. Enz. J'aimerais lui exprimer toute ma gratitude, pour m'avoir, tout d'abord, admis dans son groupe de recherche, pour avoir ensuite accepté mon caractère " à l'emporte pièce ", pour avoir su guider judicieusement mon travail et pour l'assurance qu'il a su me donner aux moments opportuns.

Mes remerciements vont également à:

Monsieur W. Baltensperger, qui a accepté d'être juré de thèse et qui a lu avec grand soin le manuscrit de ce travail, ce qui a permis la correction de plusieurs erreurs;

Monsieur A. Quattropiani, qui a accepté d'être juré de thèse, et qui, par ses remarques pertinentes, a permis d'éclaircir quelques points délicats;

Messieurs O.K. Andersen et M. Peter qui ont accepté de faire partie du jury de soutenance de thèse et qui m'ont fait part de leurs critiques relatives au contenu de ce travail.

Je tiens en outre à remercier Messieurs A. Junod, A. Treyvaud et E. Walker qui m'ont expliqué patiemment leurs résultats expérimentaux.

Je tiens à dire toute mon amitié aux membres du département de physique théorique et en particulier à Christine, Danièle, Marion, Andreas, François, Hans, Hugo, Jean-Pierre, Max, Nandor, Pierre, Vaughan et Werner. Ils ont tous contribué à l'excellente ambiance de travail et au remarquable esprit de camaraderie qui régnait entre nous.

INTRODUCTION.

En utilisant le modèle de Leigh (R10), Ø. Fisher, M. Peter et S. Steinemann ont montré, en 1969, qu'il existe une forte corrélation entre les propriétés élastiques et magnétiques dans les métaux de transition (R 8). Cet article précède plusieurs études et plusieurs thèses dont le sujet principal est l'étude des modules élastiques.

En particulier, E. Walker, à Genève, a effectué de nombreuses mesures, à basse température, sur des alliages de Palladium-Rhodium et de Palladium-Argent; C. Weinmann, à Lausanne, a mesuré les constantes élastiques de ces alliages à haute température et sous pression. M. Posternak, lui, a calculé le comportement de la structure de bande et de la densité d'états électroniques sous déformation uniaxiale. Voir : (R19), (R22) et (R17). Ensuite, à Genève, M. Peter et ses collaborateurs, se sont mis au calcul des constantes élastiques électroniques via un calcul de structure de bande qui tient compte de la déformation du réseau.

Au fur et à mesure de l'avance des expériences et des calculs numériques, les corrélations magnéto-élastiques se sont estompées. Ceci n'est guère surprenant, car, si la susceptibilité magnétique est essentiellement d'origine électronique, les modules élastiques, eux, dépendent des électrons, des phonons, du réseau et des interactions de toutes ces grandeurs entre elles. On voit donc, qu'une corrélation magnéto-élastique simple, a fort peu de chance d'exister. En fait, une telle corrélation ne peut être mise en évidence, expérimentalement, que si la contribution électronique aux

constantes élastiques et à leur dépendance en température est très importante, c'est-à-dire, si les autres contributions peuvent être négligées.

Selon une hypothèse émise par Monsieur C.P. Enz, il devrait exister une analogie entre l'absence d'un moment magnétique d'un cristal, due à la symétrie sous renversement du temps et l'absence d'une première dérivée de l'énergie libre par un cisaillement, par suite de symétries spatiales particulières. En poursuivant cette idée, je discuterai en premier lieu, l'influence de la symétrie du cristal dans les calculs des constantes élastiques électroniques et phononiques dans un modèle à un électron et à un phonon. J'inclurai ensuite, les effets de l'interaction électron-électron et électron-phonon dans ces mêmes calculs, mais ceci, dans des modèles particulièrement simples.

Afin de comprendre les corrélations élasto-magnétiques, j'évaluerai les contributions des phonons, des électrons, du réseau et de l'interaction électron-phonon aux modules élastiques. Je montrerai ensuite que la susceptibilité magnétique orbitale dépend de la température dès que celle de spin en dépend, et qu'ainsi un modèle à un électron peut suffire à la description des propriétés magnétiques de certains éléments de transition.

Pour terminer, j'appliquerai les résultats obtenus analytiquement, à des modèles très simples (densité d'états électroniques en forme de marche d'escalier, modèle de Debye pour les phonons) afin de calculer numériquement les grandeurs thermodynamiques, telles que susceptibilité magnétique, module élastique, chaleur spécifique, pour les composés de structure Al_5 : Nb_3Sn et V_3Si , ainsi que pour le palladium pur et pour l'alliage $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$. Pour les composés de structure Al_5 , je discuterai tout d'abord un modèle à un électron et ensuite je

tiendrais compte de la contribution de l'interaction électron-phonon. Dans le cas du Pd et $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$, j'utiliserai un modèle à un électron et un phonon pour le calcul des constantes élastiques et je tiendrais compte de l'interaction électron-électron dans le calcul de la susceptibilité magnétique.

La raison pour laquelle, j'ai pris en considération ces quatre substances, c'est qu'elles ont des propriétés électroniques très prononcées. Elles existent, en outre, sous forme monocristalline, ce qui permet les mesures des modules élastiques.

Notation et système d'unités.

J'ai choisis de travailler dans le système d'unité M.K.S.A. Après avoir calculé χ , la susceptibilité magnétique dans ces unités, il m'a fallu convertir les résultats obtenus en $\left[\frac{\text{emu}}{\text{g}} \right]$ afin de pouvoir les comparer aux résultats expérimentaux. Les notations utilisées dans ce travail sont très courantes et toutes les grandeurs utilisées sont définies au fur et à mesure des besoins.

Je donne ici quelques références de base qui m'ont été utiles pour ce travail.

Il y a tout d'abord le livre de C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, dans lequel, les notions de constante élastique et de vitesse du son sont bien établies. (R30).

Il y a ensuite le livre de L. Landau et E. Lifchitz: Théorie de l'élasticité, dans lequel la théorie macroscopique de l'élasticité est développée et plusieurs approximations, fort bien discutées. (R31).

Les propriétés microscopiques des électrons et des phonons sont discutées avec beaucoup de soin dans les livres de J.M. Ziman: Electrons and Phonons et de W. Brauer: Einführung in die Elektronentheorie der Metalle. (R32), (R33).

CHAPITRE I.

Le but de ce chapitre est de discuter en détail les contributions des phonons, du réseau et des électrons aux constantes élastiques isothermes. Afin de déterminer ces grandeurs, je calcule le potentiel grand-canonique Ω décrivant la thermodynamique des phonons et des électrons lorsque le cristal est déformé:

$$(1) \quad \Omega(T, \gamma S_{ij}) = \Omega_{ph}(T, \gamma S_{ij}) + \Omega_{el}(T, \gamma S_{ij})$$

les constantes élastiques s'obtiennent ensuite par simple dérivation.

I.1.1. Contribution des phonons aux constantes élastiques, dans l'approximation des forces centrales à deux corps.

Soient $\vec{R}^0 = (\vec{R}_1^0, \dots, \vec{R}_\alpha^0, \dots, \vec{R}_N^0)$ les positions d'équilibre des N ions constituant le cristal lorsque celui-ci n'est soumis à aucune contrainte extérieure. Dès qu'une contrainte uniforme est appliquée au cristal, les nouvelles positions d'équilibre s'écrivent:

$$\vec{R}_\alpha^0' = \vec{R}_\alpha^0 + \gamma \tilde{S} \vec{R}_\alpha^0$$

où γ représente l'amplitude de la déformation et la matrice 3×3 : $\tilde{S}$ décrit le type de déformation (cisaillement, compression isotrope, etc.).

Dans l'approximation des forces centrales à deux corps, l'Hamiltonien du système ionique vaut:

$$(2) \quad H = \sum_{\alpha} \left(\frac{\vec{p}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \sum_{\beta} V(|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|) \right)$$

En introduisant le déplacement $\vec{u}_\alpha$, $\vec{u}_\alpha \equiv \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\alpha^0$ où $\vec{R}_\alpha^0$ est la position d'équilibre du $\alpha^{i\text{ème}}$ ion et en développant au deuxième ordre en $\vec{u}_\alpha$, l'Hamiltonien devient: $H = H_1 + H_2$

$$(3) \quad \begin{aligned} \text{où } H_1 &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} V(|\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0|) \\ \text{et } H_2 &= \sum_{\alpha} \vec{P}_{\alpha}^2 / 2m_{\alpha} + \frac{1}{4} \sum_{\alpha\beta ij} (\nabla \vec{R})_i (\nabla \vec{R})_j V(|\vec{R}'|) \Big|_{\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0} (\vec{u}_\alpha - \vec{u}_\beta)_i (\vec{u}_\alpha - \vec{u}_\beta)_j \end{aligned}$$

Le terme linéaire en $\vec{u}_\alpha - \vec{u}_\beta$ est nul par la condition d'équilibre:

$$(\partial H / \partial \vec{R}_\alpha) \vec{R}_\alpha^0 = \vec{0} \quad \forall \alpha$$

Lorsque le cristal est soumis à une contrainte, le potentiel d'interaction ion-ion se complique et devient:

$$V(|(1 + \gamma \tilde{\epsilon})(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)|, \gamma \tilde{\epsilon})$$

Les nouvelles positions d'équilibre des ions sont: $(1 + \gamma \tilde{\epsilon}) \vec{R}_\alpha^0$. En général, lorsque le cristal est déformé, le potentiel d'interaction ion-ion se déforme également; c'est l'origine de la double dépendance en γ du potentiel.

En développant à l'ordre deux en $\vec{u}_\alpha$, j'obtiens à nouveau deux termes pour H : $H = H_1 + H_2$ où

$$(4) \quad \begin{aligned} H_1 &= \sum_{\alpha\beta} \frac{1}{2} V(|(1 + \gamma \tilde{\epsilon})(\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0)|, \gamma \tilde{\epsilon}) \\ H_2 &= \sum_{\alpha} \left(\vec{P}_{\alpha}^2 / 2m_{\alpha} + \sum_{\beta} \frac{1}{4} \sum_{ij} (\nabla \vec{R})_i (\nabla \vec{R})_j V(|\vec{R}|, \gamma \tilde{\epsilon}) \right) (\vec{u}_\alpha - \vec{u}_\beta)_i (\vec{u}_\alpha - \vec{u}_\beta)_j \Big|_{(1 + \gamma \tilde{\epsilon})(\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0)} \end{aligned}$$

Proposition.

Le développement en série $H(\gamma \tilde{\epsilon}) = \sum_m (\gamma \tilde{\epsilon})^m \cdot H_m$ ne contient pas de terme linéaire en γ si $\tilde{\epsilon}$ décrit un cisaillement, si la symétrie du cristal est cubique et si le potentiel d'interaction ion-ion est indéformable sous cisaillement. Autrement dit si $H = H_1 + H_2$ où

$$H_1(\gamma) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta} V \left((1 + \gamma \tilde{S}) (\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0) \right)$$

$$H_2(\gamma) = \sum_{\alpha} \left(\frac{\vec{P}_\alpha^2}{2M_\alpha} + \frac{1}{4} \sum_{\beta \neq i} (\nabla_{\vec{R}})_i (\nabla_{\vec{R}})_j V(|\vec{R}|) \right) \Big|_{(1+\gamma \tilde{S})(\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0)} (\vec{u}_\alpha - \vec{u}_\beta)_i (\vec{u}_\alpha - \vec{u}_\beta)_j .$$

Il suffit d'effectuer la démonstration pour V_2 , le potentiel de H_2 :

$$\dot{V}_2 = \frac{1}{4} \sum_{\alpha \beta \neq i} (\nabla_{\vec{R}})_i (\nabla_{\vec{R}})_j V(|\vec{R}|) \Big|_{(1+\gamma \tilde{S})(\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0)} \cdot (u_\alpha - u_\beta)_i (u_\alpha - u_\beta)_j$$

En changeant de variable et en posant $\vec{R}_\alpha^0 - \vec{R}_\beta^0 = \vec{R}_S^0$,

$$\vec{u}_\alpha - \vec{u}_\beta = \vec{u}_S ,$$

$$V_2 \text{ devient } \frac{1}{4} \sum_{S \neq i} (\nabla_{\vec{R}})_i (\nabla_{\vec{R}})_j V(|\vec{R}|) \Big|_{(1+\gamma \tilde{S}) \vec{R}_S^0} \cdot (u_S)_i (u_S)_j$$

$$= \frac{1}{4} \sum_{S \neq i} (\nabla_{\vec{R}_S})_i (\nabla_{\vec{R}_S})_j V(|\vec{R}_S|) \Big|_{\vec{R}_S^0} (\vec{u}_S)_i (\vec{u}_S)_j$$

$$+ \gamma \cdot \frac{1}{4} \sum_{S \neq i} (\nabla_{\vec{R}_S})_i \left\{ \sum_{k \neq l} (\nabla_{\vec{R}_S})_k (\nabla_{\vec{R}_S})_l V(|\vec{R}_S|) \Big|_{\vec{R}_S^0} (\vec{u}_S)_k (\vec{u}_S)_l \right\} S_{ij}(\vec{R}_S^0)_i$$

$$+ O(\gamma^2)$$

Rappel: La matrice $\tilde{S}$ décrivant un cisaillement infinitésimal est symétrique et de trace nulle, elle est donc de la forme:

$$\begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{12} & S_{22} & S_{23} \\ S_{13} & S_{23} & -S_{11}-S_{22} \end{pmatrix}$$

Le terme linéaire en γ peut être réécrit de la manière suivante: $\gamma \cdot A = \gamma A_1 + \gamma A_2$ où

Je montre de même que A_1^2 est nul en effectuant l'opération

de symétrie $\begin{cases} (R_s)_2 \rightarrow (R_s)_3 \\ (R_s)_3 \rightarrow (R_s)_2 \end{cases}$

Ce résultat entraîne immédiatement que sous cisaillement les niveaux d'énergie phononique sont de la forme

$$(5) \quad \hbar \omega_{\vec{q}} = \hbar \omega_{\vec{q}}(0) + \mathcal{O}(\gamma^2)$$

Critique. L'approximation des forces à deux corps est probablement acceptable pour calculer le spectre des phonons du cristal libre. En revanche l'approximation du potentiel ion-ion indéformable n'est pas acceptable en général et surtout pas dans le cas des métaux de transition. En effet, les ions de ces métaux et de leurs alliages sont constitués par un noyau et de nombreuses couches électroniques. Or les électrons interagissent entre eux, ce qui entraîne une déformation des ions sous cisaillement; je montrerai ce résultat au paragraphe (2.4) de ce chapitre.

Je puis donc conclure, que sous déformation, le spectre des phonons est de la forme:

$$(6) \quad \begin{aligned} \hbar \omega_{\vec{q}}(\gamma) &= \hbar \omega_{\vec{q}}(0) + \gamma \hbar \omega_{\vec{q}}^{(1)} + \frac{1}{2} \gamma^2 \hbar \omega_{\vec{q}}^{(2)} + \mathcal{O}(\gamma^3); \\ \hbar \omega_{\vec{q}}^{(0)} &\neq 0. \end{aligned}$$

I.1.2. Constantes élastiques d'origine phononique.

Le potentiel grand-canonique Ω_{ph} d'un système de phonons libres est égal à l'énergie libre F_{ph} de ce système, car le potentiel chimique μ des phonons est nul.

$$(7) \quad \Omega_{ph}(T, \dots) = -\rho^{-1} \log \text{Tr} e^{-\rho H_{ph}} = -\rho^{-1} \sum_{\vec{q}} \log (1 - e^{-\rho \hbar \omega_{\vec{q}}})$$

Lorsque le cristal est déformé, les fréquences phononiques $\omega_{\vec{q}}$ dépendent de la déformation. Ceci entraîne que:

$$(7') \quad \Omega_{ph}(T, \gamma S_{ij}) = -\rho^{-1} \sum_{\vec{q}} \log (1 - e^{-\rho \hbar \omega_{\vec{q}}(\gamma S_{ij})})$$

Les modules élastiques d'origine phononique valent alors:

$$(8) C_{ijkl}^{ph} = \frac{1}{V} \frac{\partial \Omega_{ph}(T, \gamma S_{ij})}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0} =$$

$$\frac{1}{V} \sum_q (e^{\beta \hbar \omega_q} - 1)^{-1} \frac{\partial^2 \hbar \omega_q}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0} - \frac{1}{V} \sum_q \rho \frac{e^{\beta \hbar \omega_q}}{(e^{\beta \hbar \omega_q} - 1)^2} \frac{\partial \hbar \omega_q}{\partial S_{ij}} \Big|_{\gamma=0} \cdot \frac{\partial \hbar \omega_q}{\partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0}$$

Comportement de C_{ijkl}^{ph} à haute température.

Lorsque $T \rightarrow \infty$, $\rho \rightarrow 0$ et pour ω_q fixé, $\beta \hbar \omega_q \rightarrow 0$, je peux donc approcher $e^{\beta \hbar \omega_q}$ par $1 + \beta \hbar \omega_q$ et par conséquent

$$(8') C_{ijkl}^{ph} = \frac{1}{V} \sum_q \rho^{-1} (\hbar \omega_q)^{-1} \frac{\partial^2 \hbar \omega_q}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0} - \frac{1}{V} \sum_q \rho^{-1} (\hbar \omega_q)^{-2} \frac{\partial \hbar \omega_q}{\partial S_{ij}} \Big|_{\gamma=0} \frac{\partial \hbar \omega_q}{\partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0}$$

Résultat: A haute température, les constantes élastiques d'origine phononique dépendent linéairement de la température; et ceci indépendamment du spectre des phonons.

Comportement de C_{ijkl}^{ph} à basse température.

Lorsque $T \rightarrow 0$, seul le bas du spectre des phonons est excité et dans ce cas, l'approximation du spectre de Debye est justifiée: $\hbar \omega_q = \hbar c_s \cdot |\vec{q}|$

c_s étant la vitesse du son. Dans cette approximation,

$$\frac{\partial \hbar \omega_q}{\partial S_{ij}} \Big|_{\gamma=0} \text{ vaut } \frac{\partial c_s}{\partial S_{ij}} \Big|_{\gamma=0} \cdot \hbar |\vec{q}| = \frac{1}{c_s} \cdot \frac{\partial c_s}{\partial S_{ij}} \Big|_{\gamma=0} \cdot \hbar \omega_q$$

$$\text{et } \frac{1}{\gamma} \frac{\partial \hbar \omega_q}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0} \text{ vaut } \frac{\partial^2 c_s}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0} \cdot \hbar |\vec{q}| = \frac{1}{c_s} \cdot \frac{\partial^2 c_s}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0} \cdot \hbar \omega_q$$

En se rappelant que la densité d'états phononiques de Debye est de la forme $D(\omega) = D \cdot \hbar^2 \omega^2$ pour $0 < \omega < \omega_D$ et $D(\omega) = 0$ pour $\omega > \omega_D$, les constantes élastiques deviennent:

$$(8'') C_{ijkl}^{ph}(T \approx 0) = D \int_0^{\hbar \omega_D} d(\hbar \omega) (\hbar \omega)^3 (e^{\beta \hbar \omega} - 1)^{-1} \cdot c_s^{-1} \frac{\partial^2 c_s}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0} \\ - D \cdot \rho \int_0^{\hbar \omega_D} d(\hbar \omega) (\hbar \omega)^4 \frac{e^{\beta \hbar \omega}}{(e^{\beta \hbar \omega} - 1)^2} \cdot \frac{\partial c_s}{\partial S_{ij}} \Big|_{\gamma=0} \frac{\partial c_s}{\partial S_{kl}} \Big|_{\gamma=0}$$

En changeant de variable $\hbar\omega \rightarrow \beta\hbar\omega$ et en posant $\beta\hbar\omega_0 \approx \infty$ on montre que C_{ijkl}^{ph} est proportionnel à T^4 .

Résultat: A basse température, on montre que les constantes élastiques d'origine phononique sont proportionnelles à T^4 , et ceci grâce à l'approximation du spectre de Debye.

I.1.3. Contribution du réseau aux constantes élastiques.

Je suppose que la structure du réseau est indépendante de la température. Autrement dit, je néglige les effets dus à la dilatation thermique. Dans ce cas, l'énergie interne du réseau qui est égale à son énergie libre, vaut:

$$(9) \quad E_{\text{réseau}} = F_{\text{réseau}} = \sum_{\alpha} V(|(1+\gamma\tilde{\epsilon})\vec{R}_{\alpha}^0|, \gamma\tilde{\epsilon})$$

Par conséquent les constantes élastiques du réseau sont indépendantes de la température.

$$(10) \quad C_{ijkl}^{\text{réseau}} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \frac{\partial^2}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} V(|(1+\gamma\tilde{\epsilon})\vec{R}_{\alpha}^0|, \gamma\tilde{\epsilon}) \Big|_{\gamma=0}$$

En outre $C_{ijkl}^{\text{réseau}}$ doit être strictement positive pour assurer la stabilité des cristaux à $T = 0$.

I.2. Contributions électroniques aux constantes élastiques.

Dans ce paragraphe, je discuterai tout d'abord, quelques conditions sur les états et sur le potentiel électronique, qui lorsqu'elles sont vérifiées impliquent la condition d'équilibre: $\frac{\partial F}{\partial \gamma} = 0$. Je calculerai ensuite les constantes élastiques électroniques pour les différents modèles envisagés.

L'Hamiltonien électronique du cristal libre de toute contrainte, s'écrit dans l'approximation à une particule:

$$(11) \quad H_{el} = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\alpha n} V_n (\vec{x} - \vec{R}_{\alpha, n}^0)$$

où $\vec{x}$ est l'opérateur position de l'électron et $\vec{R}_{\alpha, n}^0$ la position d'équilibre du $n^{\text{ième}}$ ion de la $\alpha^{\text{ième}}$ cellule. Lorsque le cristal est uniformément déformé, cet Hamiltonien devient:

$$(11') \quad H_{el}(\gamma \tilde{S}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\alpha n} V_n (\vec{x} - (1 + \gamma \tilde{S}) \vec{R}_{\alpha, n}^0, \gamma \tilde{S})$$

La double dépendance de V_n en γ signifie que les ions 1) se déplacent et 2) se déforment.

I.2.1. Métaux "normaux", électrons libres.

Les états électroniques des métaux "normaux" sont souvent bien décrits par des états libres:

$$\Psi_k(\vec{x}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{x}}$$

Cette approximation implique que les valeurs propres de $H(\gamma \tilde{S})$ sont indépendantes de $\gamma \tilde{S}$ si $\tilde{S}$ décrit un cisaillement et si l'approximation des ions rigides est applicable, c'est-à-dire si:

$$(12) H_{el}(\gamma \tilde{S}) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\alpha n} V_n(\vec{x} - (1 + \gamma \tilde{S}) \vec{R}_{\alpha, n}^0)$$

En effet
$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\vec{k}}(\gamma \tilde{S}) &= \int_{V_0} d^3x \psi_{\vec{k}}^*(x) \left(\frac{\vec{p}^2}{2m} + \sum_{\alpha, n} V(\vec{x} - (1 + \gamma \tilde{S}) \vec{R}_{\alpha, n}^0) \right) \psi_{\vec{k}}(x) \\ &= \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \sum_{\alpha, n} \frac{1}{V_0} \int d^3x V(\vec{x} - (1 + \gamma \tilde{S}) \vec{R}_{\alpha, n}^0) \end{aligned}$$

En effectuant les changements de variables suivants:

$$\begin{aligned} 1) \vec{x} &= (1 + \gamma \tilde{S}) \vec{y} & d^3x &= d^3y \\ 2) \vec{z}' &= \vec{y} - \vec{R}_{\alpha, n}^0 & d^3y &= d^3z \\ 3) \vec{t} &= (1 + \gamma \tilde{S}) \vec{z}' & d^3t &= d^3z \end{aligned}$$

je trouve:
$$\mathcal{E}_{\vec{k}}(\gamma \tilde{S}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + \frac{1}{V_0} \sum_{\alpha, n} \int d^3t V(t)$$

ce qui est manifestement indépendant de $\gamma \tilde{S}$.

Remarque. $d^3x = d^3y = d^3z = d^3t$ car le volume du cristal est invariant sous cisaillement.

Si les ions se déforment, ce résultat n'est plus vérifié, mais par un calcul identique, je trouve

$$(13) \quad \mathcal{E}_{\vec{k}}(\gamma \tilde{S}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} + U(\gamma \tilde{S})$$

où $U(\gamma \tilde{S})$ est indépendant de $\vec{k}$ et $U(\gamma \tilde{S}) = U(0) + U_1(\gamma \tilde{S})$

$U(0)$ étant l'énergie potentielle d'un électron dans le cristal non-déformé et $U_1(\gamma \tilde{S})$ étant l'énergie potentielle de déformation. Ces résultats sont manifestement indépendants de la symétrie du réseau.

Si l'approximation des ondes planes peut s'appliquer aux états électroniques des métaux simples, elle est inacceptable pour la description des états électroniques des métaux de transition. Il faut donc considérer le cas général des états de Bloch et discuter l'influence de la symétrie du réseau.

1.2.2. Etats de Bloch dans un réseau primitif.

Dans l'approximation des ions rigides, si le réseau est primitif, la condition d'équilibre $\left. \frac{\partial F^{\text{el}}}{\partial \gamma} \right|_0 = 0$ est vérifiée. $\gamma=0$ définit la structure d'équilibre, c'est-à-dire la structure libre de toute contrainte extérieure.

Je choisis l'origine des coordonnées sur un noeud du réseau. Ainsi $H(\gamma) = \bar{P}^1/2m + \sum_{\alpha} V(\vec{x} + (1+\gamma\vec{s})\vec{R}_{\alpha}^0)$ s'écrit aussi

$$H(\gamma) = \bar{P}^1/2m + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left\{ V(\vec{x} + (1+\gamma\vec{s})\vec{R}_{\alpha}^0) + V(\vec{x} - (1+\gamma\vec{s})\vec{R}_{\alpha}^0) \right\}$$

Ici la somme sur α s'étend sur le réseau infini. C'est en effet nécessaire pour que $H(\gamma)$ soit périodique. Pour que H existe, il faut que $V(\vec{x})$ soit suffisamment localisé (pseudo-potentiel atomique).

Afin de garantir l'existence de la trace, dans le calcul de l'énergie libre F^{el} , il est indiqué d'imposer les conditions de périodicité de Born-von Karman et de réduire ainsi le domaine d'intégration à un volume fini: ϕ .

$$F^{\text{el}} = \Omega^{\text{el}} + \mu N = -\beta^{-1} \cdot \text{Tr} \left\{ \log (1 + e^{-\beta(H-\mu)}) \right\} + \mu N$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial F^{\text{el}}}{\partial \gamma} \right|_0 = \text{Tr} \left\{ (1 + e^{\beta(H(0)-\mu)})^{-1} \cdot \left. \frac{\partial H(\gamma)}{\partial \gamma} \right|_0 \right\}$$

$$\text{Mais } \left. \frac{\partial H(\gamma)}{\partial \gamma} \right|_0 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, j} s_{ij}(\vec{R}_{\alpha}^0)_j \left\{ \nabla_i V(\vec{x} + \vec{R}_{\alpha}^0) - \nabla_i V(\vec{x} - \vec{R}_{\alpha}^0) \right\}$$

En utilisant les états de Bloch non-déformés, $\psi_k(\vec{x})$ comme base, il vient que la trace est nulle. En effet:

$$\left. \frac{\partial F^{\text{el}}}{\partial \gamma} \right|_0 = \sum_k (1 + e^{\beta(\epsilon_k - \mu)})^{-1} \cdot \int_{\phi} d^3x |\psi_k(x)|^2 \cdot \left. \frac{\partial H(\gamma)}{\partial \gamma} \right|_0$$

$$\text{mais } |\psi_k(\vec{x})|^2 = |\psi_k(\vec{x} \pm \vec{R}_{\alpha}^0)|^2 \quad (\text{Etats de Bloch})$$

$$\text{donc } \int_{\phi} d^3x |\psi_k(\vec{x})|^2 \nabla_i V(\vec{x} + \vec{R}_{\alpha}^0) = \int_{\phi} d^3x |\psi_k(\vec{x})|^2 \nabla_i V(\vec{x} - \vec{R}_{\alpha}^0)$$

$$\text{par conséquent } \epsilon_k^{(1)} \equiv \int_{\phi} d^3x |\psi_k(x)|^2 \left. \frac{\partial H(\gamma)}{\partial \gamma} \right|_0 = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial F^{\text{el}}}{\partial \gamma} \right|_0 = 0$$

1.2.3. Réseau non-primitif.

Si la maille élémentaire du réseau contient plusieurs atomes, le résultat du paragraphe précédent n'est plus vérifié. La symétrie de la structure cristalline (réseau + base) devient importante dans la discussion des termes:

$$\mathcal{E}_k^{(4)} \equiv \int_{\phi} d^3x |\psi_k(\vec{x})|^2 \frac{\partial H(\psi)}{\partial \gamma} \Big|_0$$

Soit $\vec{R}_{\alpha,n}^0$, le vecteur reliant l'origine du système de coordonnées au n^{ième} ion de la α ^{ième} cellule. $\vec{R}_{\alpha,n}^0$ se décompose en deux vecteurs: $\vec{R}_{\alpha}^0$ et $\vec{r}_n^0$, $\vec{R}_{\alpha}^0$ reliant l'origine des coordonnées à l'origine de la α ^{ième} cellule et $\vec{r}_n^0 = \vec{R}_{\alpha,n}^0 - \vec{R}_{\alpha}^0$. $\mathcal{E}_k^{(4)}$ vaut alors:

$$\frac{1}{2} \sum_{\alpha,n} \int_{\phi} d^3x |\psi_k(\vec{x})|^2 \left\{ \nabla_i V_n(\vec{x} + \vec{R}_{\alpha}^0 + \vec{r}_n^0) - \nabla_i V_n(\vec{x} - \vec{R}_{\alpha}^0 + \vec{r}_n^0) \right\} S_{ij}(\vec{R}_{\alpha}^0);$$

$$+ \sum_{\alpha,n} \int_{\phi} d^3x |\psi_k(\vec{x})|^2 \cdot \nabla_i V_n(\vec{x} + \vec{R}_{\alpha}^0 + \vec{r}_n^0) S_{ij}(\vec{r}_n^0);$$

Le premier de ces termes est nul. La discussion du second, implique une connaissance détaillée des états électroniques à l'intérieur la cellule élémentaire, ce qui ne peut être obtenu sans calculs numériques compliqués.

S'il s'avère être nul, on peut alors conclure que l'approximation "à un électron" discutée ici, est acceptable; sinon, il faut conclure qu'elle est insuffisante et que l'interaction électron-électron, par exemple, est de grande importance dans la discussion de la stabilité du cristal.

En restreignant la classe des potentiels, je peux montrer que la partie non-diagonale de la matrice $\tilde{S}$ ne contribue pas à $\mathcal{E}_k^{(2)}$ et par conséquent à $\frac{\partial F}{\partial \gamma} \Big|_0$.

Hypothèse. $V(x) = \sum_n V_n(|\vec{x} - \vec{R}_n|)$ et la symétrie de la structure cristalline la plus générale que je considère est la symétrie rhombique (orthogonale).

Thèse. La partie non-diagonale de la matrice $\tilde{S}$ ne contribue pas à $\mathcal{E}_k^{(2)}$ et donc à $\frac{\partial F}{\partial \gamma} \Big|_0$.

En vertu des hypothèses, les opérateurs D_{P_i} définis par les relations: $D_{P_i} \Psi(\vec{x}) = \Psi(P_i^{-1} \vec{x})$ où P_i est défini par : $P_i \cdot x_j = (1 - 2\delta_{ij}) x_j$ (changement de signe de la $i^{\text{ème}}$ coordonnée), commute avec l'Hamiltonien $H(0)$. En outre D_{P_i} commute avec D_{P_j} pour tout i et j . Il existe donc une base de fonctions propres qui diagonalisent simultanément H , D_{P_i} $i=1..3$. Comme D_{P_i} est une involution, ses valeurs propres sont ± 1 . Les fonctions propres de D_{P_i} satisfont donc à l'équation:

$$D_{P_i} \Psi_k(\vec{x}) = \pm \Psi_k(\vec{x})$$

Je considère maintenant la grandeur:

$$A_{ij} = - S_{ij} \sum_{\alpha n} (\vec{R}_{\alpha, n}^0)_j \int d^3 x |\Psi_k^0(x)|^2 \nabla_i V_n(|\vec{x} - \vec{R}_{\alpha, n}^0|)$$

En effectuant l'opération de symétrie : $\vec{x} \rightarrow \vec{\tilde{x}} \equiv P_i \vec{x}$

A_{ij} devient:

$$A_{ij} = - S_{ij} \sum_{\alpha n} (\vec{R}_{\alpha, n}^0)_j \int d^3 \tilde{x} |\Psi_k^0(\tilde{x})|^2 (\tilde{\nabla})_i V_n(|\tilde{x} - \vec{R}_{\alpha, n}^0|)$$

Mais pour chaque $\vec{R}_{\alpha, n}^0$ il existe $\vec{R}_{\alpha, n}^0$ tel que $\vec{R}_{\alpha, n}^0 = P_i \vec{R}_{\alpha, n}^0$ et A_{ij} devient:

$$A_{ij} = - S_{ij} \sum_{\alpha n} (\vec{R}_{\alpha, n}^0)_j \int d^3 \tilde{x} |\Psi_k^0(\tilde{x})|^2 (\tilde{\nabla})_i V_n(|\tilde{x} - \vec{R}_{\alpha, n}^0|)$$

Si $i \neq j$ alors $(\vec{R}_{\alpha, n}^0)_j = (P_i \vec{R}_{\alpha, n}^0)_j = (\vec{R}_{\alpha, n}^0)_j$

et $\tilde{\nabla}_i = P_i \nabla_i P_i^{-1} = -\nabla_i$

ainsi A_{ij} vaut:

$$A_{ij} = + S_{ij} \sum_{\alpha n} (\vec{R}_{\alpha, n}^0)_j \int d^3 x |\Psi_k^0(\vec{x})|^2 \nabla_i V(|\vec{x} - \vec{R}_{\alpha, n}^0|)$$

Par conséquent $A_{ij} = -A_{ij}$ donc $A_{ij} = 0$.

Pour conclure je peux écrire :

$$\varepsilon_k^{(1)} = - \sum_{\alpha n i} S_{ii} (R_{\alpha, n})_i \int d^3 x |\Psi_k^0(\vec{x})|^2 \nabla_i V(|\vec{x} - \vec{R}_{\alpha, n}^0|)$$

Dans la pratique, les constantes élastiques de cisaillement le plus fréquemment mesurées sont:

$$C = C_{44} = C_{2323} \text{ et}$$

$$C' = (C_{11} - C_{12})/2 = (C_{1111} - C_{1122})/2.$$

C décrit la réponse du cristal à une déformation trigonale.

La matrice $\tilde{S}$ qui y correspond est:

$$(15) \quad \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

C' décrit la réponse du cristal à une déformation tétragonale.

La matrice $\tilde{S}$ qui y correspond est:

$$(15') \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

On voit immédiatement que $\tilde{\epsilon}_k^{(w)}$ est nul dans le cas d'une déformation trigonale dès que les hypothèses de la page (13) sont satisfaites.

Proposition.

Si la symétrie de la structure cristalline est cubique alors $\tilde{\epsilon}_k^{(u)}$ est nul également dans le cas d'une déformation de cisaillement tétragonal, dans l'approximation des ions rigides.

Si la symétrie de la structure cristalline est cubique alors non seulement les opérateurs D_{P_i} commutent avec l'Hamiltonien mais également l'opérateur $D_{Q_{ij}}$ défini par:

$$D_{Q_{ij}} \psi(\vec{x}) = \psi(Q_{ij}^{-1} \vec{x}) \text{ où } Q_{ij} x_l = \left(\frac{x_i}{x_j} \delta_{jl} + \frac{x_j}{x_i} \delta_{il} + (1 - \delta_{il})(1 - \delta_{jl}) \right) x_l \quad (i \neq j)$$

(échange des coordonnées i et j). Par un raisonnement similaire à celui de la page (14,15), il suit que $\tilde{\epsilon}_k^{(1)}$ est nul éga-

lement dans le cas où la déformation est un cisaillement tétragonal.

Jusqu'ici j'ai discuté la dépendance des niveaux d'énergie électronique lorsque le cristal est déformé par des cisaillements particuliers. Dans le cas d'un cisaillement quelconque, il n'est pas possible de montrer que $\varepsilon_k^{(u)}$ est nul.

$$(\varepsilon_k^{(u)} = \int d^3x |\psi_k(\vec{x})|^2 \frac{\partial H(\vec{x})}{\partial \gamma})$$

Par contre, le résultat suivant est intéressant du point de vue thermodynamique:

Proposition.

Si la structure cristalline est à symétrie cubique, si le potentiel électronique, sous déformation homogène du réseau, est donné par:

$$V(\vec{x}) = \sum_{\alpha n} V_n (|\vec{x} - (1+\gamma\vec{S})\vec{R}_{\alpha n}^0|)$$

(ions indéformables), et si $\vec{S}$ décrit un cisaillement, alors

$$\left. \frac{\partial F^{el}}{\partial \gamma} \right|_0 = 0 \quad \text{où } F^{el} \text{ est l'énergie libre des électrons.}$$

En effet: $F^{el}(\gamma) = -\rho^{-1} \text{Tr} \log (1 + e^{-\beta(H(\gamma) - \mu)}) + \mu(\gamma)$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial F^{el}}{\partial \gamma} \right|_0 = \text{Tr} (1 + e^{\beta(H(0) - \mu)})^{-1} \cdot \left. \frac{\partial H(\gamma)}{\partial \gamma} \right|_0$$

$$= \sum_{ij} S_{ij} \sum_{\alpha n} (\vec{R}_{\alpha n}^0)_j \text{Tr} \left\{ (1 + e^{\beta(H(0) - \mu)})^{-1} \cdot \nabla_i V(|\vec{x} - \vec{R}_{\alpha n}^0|) \right\}$$

$$= \sum_{ij} S_{ij} \sum_{\alpha n} (\vec{R}_{\alpha n}^0)_j \cdot \text{Tr} \left\{ (1 + e^{\beta(H(0) - \mu)})^{-1} \nabla_i V(|\vec{x} - \vec{R}_{\alpha n}^0|) \right\}$$

Je décompose cette expression en trois termes: le premier, comprenant les éléments de la somme tels que $i \neq j$, le deuxième, comprenant les deux éléments de la somme qui sont proportionnels à S_{11} et le dernier, comprenant les deux éléments proportionnels à S_{22} . En utilisant la base $\{\psi_i\}$ qui diagonalise simultanément $H(0)$ et D_{P_i} , $i = 1, 2, 3$, il suit que le premier terme est nul. En utilisant la base qui diagonalise $H(0)$ et $D_{Q_{12}}$, il suit que le deuxième terme est nul, pour montrer que le troisième est également nul, il faut utiliser la base qui diagonalise simultanément $H(0)$ et $D_{Q_{23}}$.

Une conséquence immédiate de ce résultat est que le développement en série du potentiel chimique $\mu(\gamma) = \sum \gamma^i \mu^{(i)}$ ne contient pas de terme linéaire en γ . En effet:

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right|_0 = \left(\frac{\partial}{\partial \gamma} \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\gamma=0} = \frac{\partial}{\partial N} \left. \frac{\partial F}{\partial \gamma} \right|_0 = 0$$

L'ordre des dérivations peut être échangé car N , le nombre total d'électrons du cristal est indépendant de la déformation de cisaillement.

Ce résultat implique que les modules de cisaillement électroniques: $C_{ijkl}^{el} = \frac{1}{\phi} \left| \frac{\partial^2 F^{el}}{\partial s_{ij} \partial s_{kl}} \right|$, valent

$$C_{ijkl}^{el} = \frac{1}{\phi} \left\{ \sum_k f(\epsilon_k) \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial^2 \epsilon_k}{\partial s_{ij} \partial s_{kl}} + \sum_k \frac{\partial f(\epsilon_k)}{\partial \epsilon_k} \cdot \frac{1}{\gamma^2} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial s_{ij}} \frac{\partial \epsilon_k}{\partial s_{kl}} \right\}$$

où $f(\epsilon) = (e^{\gamma(\epsilon - \mu)} + 1)^{-1}$ est la fonction de Fermi.

I.2.4. Interaction électron-électron.

Je montrerai dans ce paragraphe que l'interaction électron-électron entraîne, pour le calcul de $\left. \frac{\partial \epsilon_k}{\partial \gamma} \right|_0$, les mêmes conséquences qu'un potentiel ion-électron non-rigide.

L'Hamiltonien d'un système de N électrons plongé dans le potentiel d'un réseau cristallin et interagissant entre eux par des forces de Coulomb, s'écrit:

$$(21) \quad H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V(\vec{x}_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|\vec{x}_i - \vec{x}_j|}$$

et l'équation aux valeurs propres à résoudre est: $H \Psi_n(\vec{x}) = E_n \Psi_n(\vec{x})$

Par l'approximation de Hartree - Fock, on transforme ce problème linéaire à N corps en un problème non-linéaire à 1 corps. La nouvelle équation aux valeurs propres que l'on obtient, est: (R14)

$$(22) \quad H \Psi_n(\vec{x}) = H_0 \Psi_n(\vec{x}) + e^2 \sum_{\vec{n}' \neq \vec{n}} \int d^3x' \frac{|\Psi_{\vec{n}'}(\vec{x}')|^2}{|\vec{x}' - \vec{x}|} \cdot \Psi_n(\vec{x}) \\ - e^2 \sum_{\vec{n}' \neq \vec{n}} \int d^3x' \frac{\Psi_{\vec{n}'}^*(\vec{x}') \cdot \Psi_n(\vec{x}')}{|\vec{x} - \vec{x}'|} \cdot \Psi_{\vec{n}'}(\vec{x})$$

où

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) \quad V(\vec{x}) = \sum_{\alpha n} v_n(\vec{x} - \vec{R}_{\alpha n}')$$

H_0 étant l'Hamiltonien libre à une particule.

En supposant connues les fonctions d'onde $\Psi_n(\vec{x})$ qui satisfont à l'équation (22), je peux calculer l'énergie correspondante à chaque état (R33):

$$E_n = \varepsilon_n + h_n + f_n$$

$$\varepsilon_n = \int d^3x \Psi_n^*(\vec{x}) H_0 \Psi_n(\vec{x})$$

$$(23) \quad h_n = e^2 \sum_{\vec{n}' \neq \vec{n}} \int d^3x d^3x' \frac{|\Psi_{\vec{n}'}(\vec{x}')|^2}{|\vec{x} - \vec{x}'|} |\Psi_n(\vec{x})|^2$$

$$f_n = -e^2 \sum_{\vec{n}' \neq \vec{n}} \int d^3x d^3x' \frac{\Psi_{\vec{n}'}^*(\vec{x}') \Psi_n(\vec{x}') \Psi_{\vec{n}'}(\vec{x}) \Psi_n^*(\vec{x})}{|\vec{x} - \vec{x}'|}$$

Afin de traiter l'équation (22) plus en détail, il est utile de travailler en représentation de Wannier, qui est particulièrement bien adaptée à la description des états électroniques "d".

Les fonctions de Wannier sont définies par:

$$(24) \quad \psi(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0) = \sum_{\vec{n}} e^{-i\vec{n} \cdot \vec{R}_\alpha^0} \psi_{\vec{n}}(\vec{x})$$

où $\{\psi_{\vec{n}}(\vec{x})\}$ sont les fonctions de Bloch qui satisfont à l'équation (22). Inversement, $\psi_{\vec{n}}(\vec{x}) = \sum_{\vec{\alpha}} e^{i\vec{n} \cdot \vec{R}_\alpha^0} \psi(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0)$. En utilisant la représentation de Wannier, la dépendance en γ des grandeurs $h_{\vec{n}}$ et $f_{\vec{n}}$ s'exprime simplement:

$$(25) \quad h_{\vec{n}} = e^2 \sum_{\vec{n}' \neq \vec{n}} \int d^3x \int d^3x' \frac{|\psi_{\vec{n}'}(\vec{x}')|^2 |\psi_{\vec{n}}(\vec{x})|^2}{|\vec{x} - \vec{x}'|} =$$

$$e^2 \int d^3x \int d^3x' \sum_{\vec{p}} |\vec{x} - \vec{x}'|^{-1} \left(\sum_{\vec{\alpha}} e^{-i\vec{n}' \cdot \vec{R}_\alpha^0} \psi^*(\vec{x}' - \vec{R}_\alpha^0) \right) \left(\sum_{\vec{\beta}} e^{i\vec{n} \cdot \vec{R}_\beta^0} \psi(\vec{x} - \vec{R}_\beta^0) \right)$$

$$\cdot \left(\sum_{\vec{\gamma}} e^{-i\vec{n} \cdot \vec{R}_\gamma^0} \psi^*(\vec{x} - \vec{R}_\gamma^0) \right) \left(\sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{n}' \cdot \vec{R}_\delta^0} \psi(\vec{x}' - \vec{R}_\delta^0) \right)$$

En effectuant les changements de variables suivants:

$$1) \vec{R}_\beta^0 \rightarrow \vec{R}_\alpha^0 + \vec{a} ; \vec{R}_\delta^0 \rightarrow \vec{R}_\gamma^0 + \vec{b}$$

et ensuite:

$$2) \vec{x}' \rightarrow \vec{x}' - \vec{R}_\alpha^0 ; \vec{x} \rightarrow \vec{x} - \vec{R}_\alpha^0$$

il vient:

$$h_{\vec{n}} = e^2 N \cdot \sum_{\vec{n}'} \int d^3x \int d^3x' |\vec{x} - \vec{x}'|^{-1} \sum_{\vec{a}, \vec{b}} e^{i\vec{n}' \cdot \vec{a}} e^{i\vec{n} \cdot \vec{b}} \cdot$$

$$\psi^*(\vec{x}') \cdot \psi(\vec{x}' - \vec{a}) \cdot \psi^*(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0) \psi(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0 - \vec{b})$$

et par un calcul identique:

$$(25') \quad f_{\vec{n}} = -e^2 N \sum_{\vec{n}'} \int d^3x \int d^3x' |\vec{x} - \vec{x}'|^{-1} \sum_{\vec{a}, \vec{b}} e^{i\vec{n}' \cdot \vec{a}} e^{i\vec{n} \cdot \vec{b}} \cdot$$

$$(1 - e^{-i(\vec{n} - \vec{n}') \cdot \vec{R}_\alpha^0}) \cdot \psi^*(\vec{x}) \psi(\vec{x}' - \vec{a}) \psi^*(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0) \psi(\vec{x}' - \vec{R}_\alpha^0 - \vec{b})$$

Lorsque le cristal est cisailé, il faut remplacer $\vec{R}_\alpha^0$ par $(1 + \gamma \tilde{S}) \vec{R}_\alpha^0$, de même pour $\vec{R}_\beta^0$, $\vec{a}$ et $\vec{b}$. Les calculs de $(\partial f / \partial s_{ij})|_{\gamma=0}$ et de $(\partial^2 f / \partial s_{ij}^2)|_{\gamma=0}$ sont immédiats. L'une des contributions à $(\partial^2 f / \partial s_{ij}^2)|_{\gamma=0}$ est, par exemple:

$$e^2 N \sum_{\vec{n}} \int d^3x \, d^3x' \, |\vec{x} - \vec{x}'|^{-1} \sum_{\alpha \neq \beta} e^{i \vec{n} \cdot \vec{R}_\alpha^0} e^{i \vec{n} \cdot \vec{R}_\beta^0}.$$

$$\psi^*(\vec{x}) (-\nabla_i \psi(\vec{x}' - \vec{a}) \cdot \vec{a}_j) \psi^*(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0) \psi(\vec{x} - \vec{R}_\beta^0 - \vec{b})$$

Comme $\psi(\vec{x})$ n'a, en général aucune des symétries requises pour montrer que $(\partial^2 f / \partial s_{ij}^2)|_{\gamma=0}$, je conclus que $(\partial^2 f / \partial s_{ij}^2)|_{\gamma=0}$ est non-nul en général. Il en est de même pour $(\partial^2 f / \partial s_{ij}^2)|_{\gamma=0}$.

La conséquence immédiate de ce calcul est que le développement en série de $E_{\vec{n}}(\gamma)$ est de la forme :

$$(26) \quad E_{\vec{n}}(\gamma) = E_{\vec{n}}(0) + \gamma \sum_{ij} s_{ij} E_{(\vec{n})}^{ij} + \frac{1}{2} \gamma^2 \sum_{ijkl} s_{ij} s_{kl} E_{(\vec{n})}^{ijkl} + O(\gamma^3)$$

où les coefficients $E_{(\vec{n})}^{ij}$ et $E_{(\vec{n})}^{ijkl}$ sont non-nuls et dépendent explicitement du vecteur $\vec{n}$.

Dans l'approximation des électrons très liés, c'est-à-dire, approximation dans laquelle les fonctions de Wannier ont la propriété: $\psi^*(\vec{x}) \cdot \psi(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0) = |\psi(\vec{x})|^2 \delta_{\alpha, \vec{R}_\alpha^0}$ (les fonctions de Wannier centrées sur deux sites différents ne se recouvrent pas) il vient que $E_{(\vec{n})}^{ij}$ et $E_{(\vec{n})}^{ijkl}$ sont indépendants de $\vec{n}$.

En effet, dans cette approximation, $f_{\vec{n}} + h_{\vec{n}}$ vaut:

$$(27) \quad \begin{aligned} h_{\vec{n}} + f_{\vec{n}} &= e^2 N \sum_{\alpha \neq \beta} \int d^3x \, d^3x' \, |\vec{x} - \vec{x}'|^{-1} |\psi(\vec{x})|^2 |\psi(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0)|^2 [1 - e^{i(\vec{x} - \vec{x}') \cdot \vec{R}_\alpha^0}] \\ &= e^2 N \sum_{\alpha \neq \beta} \int d^3x \, d^3x' \, |\vec{x} - \vec{x}'|^{-1} |\psi(\vec{x})|^2 |\psi(\vec{x} - \vec{R}_\alpha^0)|^2 [1 - e^{i(\vec{n} - \vec{n}') \cdot \vec{R}_\alpha^0}] \end{aligned}$$

Or cette somme est manifestement indépendante de $\vec{n}$ puisque $\vec{n}'$ parcourt toute les valeurs $\{\vec{n}\}$ admissibles. Pour le montrer tout-à-fait, il suffit d'effectuer le changement d'indices de sommation: $\vec{n} - \vec{n}' \rightarrow \vec{q}$.

Puisque $h_{\vec{n}} + f_{\vec{n}}$ est indépendant de $\vec{n}$, $\left. \frac{\partial (h_{\vec{n}} + f_{\vec{n}})}{\partial s_{ij}} \right|_{\gamma=0}$ l'est aussi, ce qui me permet d'écrire:

$$E_{(\vec{n})}^{ij} = E^{ij} ; E_{(\vec{n})}^{ijkl} = E^{ijkl} .$$

E^{ij} et E^{ijkl} sont des potentiels de déformation.

Dans la suite de ce travail, je me restreindrai à un modèle de potentiel de déformation, pour décrire les quantités $\left. \frac{\partial E_{\vec{n}}}{\partial \gamma} \right|_0$ relatives aux états "d"; c'est une approximation raisonnable, vu la forte localisation des états "d".

Si l'on veut dépasser cette approximation, il faut avoir une connaissance très fine des états électroniques, ce qui implique un calcul de structure de bande détaillé, et par conséquent, l'utilisation d'un gros ordinateur.

En tenant compte des effets de l'interaction électron-électron, je peux recalculer les constantes élastiques d'origine électronique:

$$28) \quad C_{ijkl}^{el} = \frac{1}{V_{ol}} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial s_{ij} \partial s_{kl}} \right|_{\gamma=0} = \frac{1}{V_{ol}} \sum_{\vec{n}} f(E_{\vec{n}}) \left. \frac{\partial^2 E_{\vec{n}}}{\partial s_{ij} \partial s_{kl}} \right|_{\gamma=0} + \\ \frac{1}{V_{ol}} \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \cdot \left[\left. \frac{\partial}{\partial s_{ij}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right|_{\gamma=0} \right] \left[\left. \frac{\partial}{\partial s_{kl}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right|_{\gamma=0} \right]$$

En considérant l'influence de l'interaction électron-électron sur les couches électroniques profondes des ions, on voit que le potentiel d'interaction ion-ion, ne peut plus être considéré comme rigide. Ceci justifie la relation (6) de la page (3).

CHAPITRE II.

Les propriétés magnétiques de la matière ont une double origine: les spins et les mouvements des particules. Dans les métaux, la susceptibilité magnétique est essentiellement d'origine électronique car la masse et par conséquent, le moment magnétique ainsi que le mouvement des noyaux est environ 2000 fois plus petit que ceux des électrons.

La connaissance de la susceptibilité magnétique et de sa dépendance en température permet donc de faire des prédictions sur la forme et la valeur de la densité d'états près du niveau de Fermi.

Je me restreindrai dans ce travail, au calcul de la susceptibilité magnétique de matériaux para et dia-magnétiques. En outre, je négligerai l'interaction spin-orbite, ce qui me permettra de séparer les contributions orbitales de la contribution de spin à la susceptibilité χ .

χ est définie par la relation:

$$(29) \quad \chi = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial \vec{B}^2} \right|_{\vec{B}=0(T, \mu)}$$

où $\vec{B}$ est le champ magnétique externe.

Afin de calculer χ , il suffit de connaître $F(\vec{B})$ où Ω (I) au deuxième ordre en $\vec{B}$. Il faut donc calculer $\text{Tr } e^{-\beta H(\vec{B})}$ au deuxième ordre en $\vec{B}$.

L'Hamiltonien à une particule, décrivant un électron dans un potentiel périodique (cristal) en présence d'un champ magnétique est de la forme:

$$(30) \quad H = \frac{1}{2m} (\vec{p} - e \vec{A})^2 + V(\vec{x}) - g \mu_B \cdot \frac{1}{2} \cdot \vec{\sigma} \cdot \vec{B}$$

où $\vec{A}$ est le potentiel vecteur qui satisfait à l'équation: $\vec{B} = \text{rot} \vec{A}$, $\vec{B}$ est le champ magnétique, g est le facteur de décomposition spectrale, que je pose égal à 2 pour l'électron, μ_B

est le magnéton de Bohr, $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m}$, $\vec{\sigma}$ est le vecteur formé des matrices de Pauli.

Le champ magnétique $\vec{B}$ que je choisis, est parallèle à l'axe " x_3 ", $\vec{B} = (0, 0, B)$, indépendant du temps et du lieu (statique et homogène). Ainsi, dans la jauge de Coulomb, $\text{div} \vec{A} = 0$, un choix possible de $\vec{A}$, est:

$$\vec{A} = \frac{1}{2} B (x_2, -x_1, 0)$$

En développant $(\vec{p} - e\vec{A})^2$ et en tenant compte de la relation, $\text{div} \vec{A} = 0$, il vient pour H:

$$30') \quad H = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + V(\vec{x}) + B \frac{1}{2} \frac{e\hbar}{m} l_3 + B^2 \frac{e^2}{8m} (x_1^2 + x_2^2) - \mu_B \vec{\sigma}_z \cdot B$$

l_3 étant la troisième composante de l'opérateur moment cinétique et $\vec{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$.

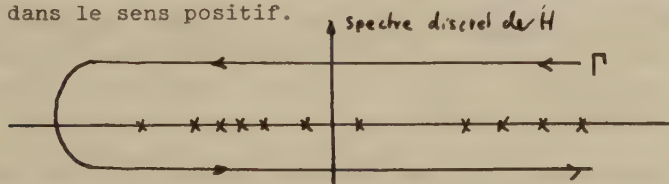
Le calcul de $\Omega(\vec{B})$, jusqu'au deuxième ^(ordre) en B est assez simple en utilisant la méthode de la résolvante (R 6). Soit

$$31) \quad \Omega(T, V, \mu, B) = \text{Tr} \left\{ -\beta^{-1} \log(1 + e^{-\beta(H-\mu)}) \right\} \equiv \text{Tr} g(H)$$

où $g(H) = -\beta^{-1} \log(1 + e^{-\beta(H-\mu)})$. En passant formellement à une intégrale de Cauchy, Ω devient:

$$\Omega(T, V, \mu, B) = \frac{1}{2\pi i} \text{Tr} \int_{\Gamma} g(z) \cdot (z - H)^{-1} dz$$

où le chemin d'intégration Γ doit entourer le spectre discret de H dans le sens positif.



Soit $H_0 = (2m)^{-1} p^2 + V(\vec{x})$ et $H_m = H - H_0$, alors, $\Omega(T, V, \mu, B)$ peut s'écrire de la manière suivante:

$$(31') \quad \begin{aligned} \Omega(T, V, \mu, B) &= \frac{1}{2\pi i} \text{Tr} \int_{\Gamma} g(z) (z - H_0 - H_m)^{-1} dz \\ &= \frac{1}{2\pi i} \text{Tr} \int_{\Gamma} dz g(z) \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} ((z - H_0)^{-1} H_m)^n (z - H_0)^{-1} \right\} \end{aligned}$$

en utilisant la relation:

$$(z - H_0 - H_m)^{-1} = \sum_{n=0}^{\infty} ((z - H_0)^{-1} H_m)^n (z - H_0)^{-1}.$$

Puisque H_m ne contient pas de terme indépendant de $\vec{B}$, il suffit de ne retenir que les puissances $n = 0, 1, 2$ du développement en série ci-dessus. Dans cette approximation Ω vaut:

$$(32) \quad \begin{aligned} \Omega(T, V, \mu, B) &= \Omega(T, V, \mu, 0) + \\ &+ \frac{B}{2\pi i} \int_{\Gamma} dz g(z) \text{Tr} \left\{ (z - H_0)^{-2} \frac{1}{2} \frac{|e|}{m} l_3 \right\} \\ &+ \frac{B}{2\pi i} \int_{\Gamma} dz g(z) \text{Tr} \left\{ (z - H_0)^{-2} (-\mu_B \sigma_3) \right\} \\ &+ \frac{B^2}{2\pi i} \int_{\Gamma} dz g(z) \text{Tr} \left\{ \frac{e^2}{8m} (x_1^2 + x_2^2) (z - H_0)^{-2} \right\} \\ &+ \frac{B^2}{2\pi i} \int_{\Gamma} dz g(z) \text{Tr} \left\{ (z - H_0)^{-2} \left(\frac{1}{2} \frac{|e|}{m} l_3 \right) (z - H_0)^{-1} \left(\frac{1}{2} \frac{|e|}{m} l_3 \right) \right\} \\ &+ \frac{B^2}{2\pi i} \int_{\Gamma} dz g(z) \text{Tr} \left\{ (z - H_0)^{-2} (-\mu_B \sigma_3) (z - H_0)^{-1} (-\mu_B \sigma_3) \right\} \\ &+ \mathcal{O}(B^3) \end{aligned}$$

L'invariance de H_0 sous le renversement du temps, implique que les termes proportionnels à $\vec{B}$ sont nuls. Autrement dit, la magnétisation spontanée $M_0 = -\frac{1}{V} \frac{\partial \Omega}{\partial B} \Big|_0$ est nulle.

Les calculs, une fois effectués, donnent le résultat suivant:

$$3) \chi = \chi_{dia}^{orb} + \chi_{para}^{orb} + \chi_{para}^{spin}$$

où

$$\chi_{dia}^{orb} = -\frac{1}{V_0} \frac{e^2}{4m} \sum_{\vec{n}} f(E_{\vec{n}}) \langle \vec{n} | x_1^2 + x_2^2 | \vec{n} \rangle$$

$$\chi_{para}^{orb} = \frac{1}{V_0} \cdot 2 \mu_B^2 \sum_{\vec{n}, \vec{n}'} \frac{f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}'})}{E_{\vec{n}'} - E_{\vec{n}}} |\langle \vec{n} | \frac{1}{\hbar} I_z | \vec{n}' \rangle|^2$$

$$\chi_{para}^{spin} = -\frac{1}{V_0} 2 \mu_B^2 \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}}$$

$f(E)$ est la fonction de Fermi.

Ces résultats sont exacts dans la théorie à une particule, théorie à laquelle je me suis restreint dans ce travail.

Je vais maintenant discuter quelques approximations et montrer, en particulier, que la susceptibilité magnétique orbitale n'est pas indépendante de la température T , dès que la susceptibilité de spin varie en fonction de T .

χ_{dia}^{orb} dépend peu de T , car tous les états électroniques occupés contribuent à χ_{dia}^{orb} et seuls ceux dont l'énergie est proche du niveau de Fermi peuvent amener une dépendance en T . En fait, si $\langle \vec{n} | x_1^2 + x_2^2 | \vec{n} \rangle$ peut être approché par une constante, indépendante de $\vec{n}$, alors χ_{dia}^{orb} est strictement indépendant de T et vaut:

$$\chi_{dia}^{orb} = -\frac{e^2}{4m} \frac{N}{V_0} \langle r_{\perp}^2 \rangle = -S \frac{e^2}{4m} \langle r_{\perp}^2 \rangle$$

où S est la densité électronique (N/V_0).

Je considère maintenant χ_{para}^{orb} qui vaut:

$$(34) \quad \chi_{para}^{orb} = \frac{1}{V_0} \cdot 2 \mu_B^2 \sum_{\vec{n}, \vec{n}'} (f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}'})) \cdot (E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}'})^{-1} \cdot \langle \vec{n} | \vec{p}_3 | \vec{n}' \rangle$$

Il faut pour discuter cette double somme, distinguer entre quatre cas possibles.

a) Soient $E_{\vec{n}} - \mu \gg k_B T$ et $E_{\vec{n}'} - \mu \gg k_B T$, alors $f(E_{\vec{n}})$ et $f(E_{\vec{n}'})$ sont à peu près nuls et les paires d'états $|\vec{n}\rangle$ et $|\vec{n}'\rangle$ correspondants aux énergies $E_{\vec{n}}$ et $E_{\vec{n}'}$, ne contribuent pas à χ_{para}^{orb} .

b) Soient $E_{\vec{n}} - \mu \ll k_B T$ et $E_{\vec{n}'} - \mu \ll k_B T$, alors $f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}'})$ est à peu près nul et les paires d'états $|\vec{n}\rangle$ et $|\vec{n}'\rangle$ correspondants aux énergies $E_{\vec{n}}$ et $E_{\vec{n}'}$, ne contribuent pas à χ_{para}^{orb} .

c) Soient $E_{\vec{n}} - \mu \gg k_B T$ et $\mu - E_{\vec{n}'} \gg k_B T$, (ou inversement, $\mu - E_{\vec{n}} \gg k_B T$ et $E_{\vec{n}'} - \mu \gg k_B T$), alors

$$[f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}'})] (E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}'})^{-1} \simeq (E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}'})^{-1}.$$

Les paires d'états dont les énergies satisfont aux conditions ci-dessus contribuent à χ_{para}^{orb} par une constante indépendante de T

d) Il reste à discuter la contribution des paires d'états $|\vec{n}\rangle$ et $|\vec{n}'\rangle$ dont les énergies satisfont aux conditions: $|E_{\vec{n}} - \mu| \lesssim k_B T$ et $|E_{\vec{n}'} - \mu| \lesssim k_B T$, dans ce cas, le quo-

tient $\frac{f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}'})}{E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}'}}$ est bien approché par la dérivée:

$$[f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}'})] (E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}'})^{-1} \simeq \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \cdot \delta_{E_{\vec{n}}, E_{\vec{n}'}}$$

La contribution de telles paires d'états à χ_{para}^{orb} vaut:

$$\frac{1}{V_0} \cdot 2 \mu_B^2 \sum_{\vec{n}, \vec{n}'} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \cdot \delta_{E_{\vec{n}}, E_{\vec{n}'}} \cdot \langle \vec{n} | \vec{p}_3 | \vec{n}' \rangle$$

Si les niveaux d'énergie ne sont pas dégénérés ceci vaut :

$$\frac{2\mu_0^2}{V_0} \cdot \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \cdot |\langle \vec{n} | \frac{1}{k} l_3 | \vec{n} \rangle|^2 \approx$$

$$\frac{2\mu_0^2}{V_0} \cdot \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \langle (\frac{1}{k} l_3)^2 \rangle$$

On voit donc, que χ_{para}^{orb} peut être décomposé en deux parties la première, χ' qui ne dépend pas de T et la seconde χ'' dont la dépendance en température est identique à celle de χ_{para}^{spin} .

En négligeant la dépendance en température de χ_{dia}^{orb} , χ peut être réécrite de la manière suivante :

$$(35) \quad \chi = \chi_0 + \chi'' + \chi_{para}^{spin}$$

$$= \chi_0 - \frac{1}{V_0} 2\mu_0^2 (1 + \langle (\frac{1}{k} l_3)^2 \rangle) \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}}$$

$$\text{où } \chi_0 = \chi_{dia} + \chi'$$

$$(36) \quad \text{et } \langle (\frac{1}{k} l_3)^2 \rangle = \sum_{\vec{n}, \vec{n}'} \delta_{E_{\vec{n}}, E_{\vec{n}'}} \cdot |\langle \vec{n} | \frac{1}{k} l_3 | \vec{n}' \rangle|^2$$

est une moyenne que je supposerai dorénavant, indépendante de $|\vec{n}\rangle$.

Il existe un modèle d'états électroniques pour lequel χ_{para}^{orb} vaut exactement $\langle (\frac{1}{k} l_3)^2 \rangle = \sum_{\vec{n}} \partial f(E_{\vec{n}}) / \partial E_{\vec{n}}$ où $\langle (\frac{1}{k} l_3)^2 \rangle = |\langle \vec{n} | \frac{1}{k} l_3 | \vec{n} \rangle|^2$ ne dépend pas de $|\vec{n}\rangle$. Il s'agit de nouveau du modèle des états de Wannier très liés :

$$\psi^*(\vec{r} - \vec{R}_\alpha^0) \cdot \psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2 \delta_{\vec{0}, \vec{R}_\alpha^0}$$

$$\text{En effet dans ce modèle } |\vec{n}\rangle = \psi_{\vec{n}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{n} \cdot \vec{R}_{\vec{r}}} \cdot \psi(\vec{r} - \vec{R}_\beta^0)$$

Par conséquent,

$$\langle \vec{n} | l_3 | \vec{n}' \rangle = \sum_{\alpha, \beta} e^{-i\vec{n} \cdot \vec{R}_\alpha^0} e^{i\vec{n}' \cdot \vec{R}_\beta^0} \int d^3x \psi^*(\vec{r} - \vec{R}_\alpha^0) l_3 \psi(\vec{r} - \vec{R}_\beta^0)$$

Sous l'hypothèse des états très liés, il est clair que :

$$\psi(\vec{r} - \vec{R}_\alpha^0) \cdot l_3 \psi(\vec{r} - \vec{R}_\beta^0) = 0 \quad \forall \alpha \neq \beta.$$

Soit $\langle \vec{n} | l_3 | \vec{n}' \rangle = \sum_{\alpha} e^{-i(\vec{n}-\vec{n}') \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \int d^3x \psi^*(\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}^0) l_3 \psi(\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}^0)$

mais $l_3 = \frac{\hbar}{i} (x_1 \frac{\partial}{\partial x_2} - x_2 \frac{\partial}{\partial x_1}) =$

$$= \frac{\hbar}{i} \left\{ (x_1 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_1) \frac{\partial}{\partial (x_2 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_2)} - (x_2 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_2) \frac{\partial}{\partial (x_1 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_1)} \right\}$$

$$+ \frac{\hbar}{i} \left\{ (\vec{R}_{\alpha}^0)_1 \frac{\partial}{\partial (x_2 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_2)} - (\vec{R}_{\alpha}^0)_2 \frac{\partial}{\partial (x_1 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_1)} \right\}$$

donc

$$\langle \vec{n} | l_3 | \vec{n}' \rangle = \sum_{\alpha} e^{-i(\vec{n}-\vec{n}') \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \int d^3x \psi^*(\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}^0) \left\{ \frac{\hbar}{i} \left[(x_1 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_1) \frac{\partial}{\partial (x_2 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_2)} - (x_2 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_2) \frac{\partial}{\partial (x_1 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_1)} \right] \right\} \psi(\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}^0)$$

$$+ \sum_{\alpha} e^{-i(\vec{n}-\vec{n}') \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \left\{ \frac{\hbar}{i} (\vec{R}_{\alpha}^0)_1 \int d^3x \psi^*(\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}^0) \frac{\partial}{\partial (x_2 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_2)} \psi(\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}^0) - \frac{\hbar}{i} (\vec{R}_{\alpha}^0)_2 \int d^3x \psi^*(\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}^0) \frac{\partial}{\partial (x_1 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_1)} \psi(\vec{x}-\vec{R}_{\alpha}^0) \right\}$$

Les intégrales qui interviennent ici sont manifestement indépendantes de $\vec{R}_{\alpha}^0$ donc,

$$\langle \vec{n} | l_3 | \vec{n}' \rangle = \sum_{\alpha} e^{-i(\vec{n}-\vec{n}') \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \cdot A + \sum_{\alpha} e^{-i(\vec{n}-\vec{n}') \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \cdot \left\{ (\vec{R}_{\alpha}^0)_1 A_1 - (\vec{R}_{\alpha}^0)_2 A_2 \right\}$$

mais

$$\sum_{\alpha} e^{-i(\vec{n}-\vec{n}') \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} = \delta_{\vec{n}, \vec{n}'}$$

et $\sum_{\alpha} e^{-i(\vec{n}-\vec{n}') \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \cdot (\vec{R}_{\alpha}^0)_1 = 0$ si $\vec{n} = \vec{n}'$.

et si $\vec{n} \neq \vec{n}'$, $\sum_{\alpha} e^{-i(\vec{n}-\vec{n}') \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \cdot (R_{\alpha})_1 =$

$$\sum_{\alpha} \frac{\partial}{\partial \lambda_1} e^{-i\vec{\lambda} \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \Big|_{\vec{\lambda} = \vec{n} - \vec{n}'} = \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \left(\sum_{\alpha} e^{-i\vec{\lambda} \cdot \vec{R}_{\alpha}^0} \right) \Big|_{\vec{\lambda}' = \vec{n}' - \vec{n}'} \\ = \frac{\partial}{\partial \lambda_1} \delta_{\vec{\lambda}, 0} \Big|_{\vec{\lambda} = \vec{n} - \vec{n}'} = 0$$

Il suit donc de ce calcul que $\langle \vec{n} | l_3 | \vec{n}' \rangle$ est nul dès que $|\vec{n}\rangle$ et $|\vec{n}'\rangle$ sont différents. Si $|\vec{n}\rangle = |\vec{n}'\rangle$ alors χ_{para}^{orb} vaut simplement:

$$\chi_{para}^{orb} = \frac{1}{4!} 2 \mu_B^2 \left\langle \left(\frac{1}{\hbar} l_3 \right)^2 \right\rangle \sum_{\vec{n}} \left(- \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \right)$$

où

$$\left\langle \left(\frac{1}{\hbar} l_3 \right)^2 \right\rangle = \left| \sum_{\alpha} \int d^3x \psi^*(x) \left(\frac{1}{\hbar} l_3 \right) \psi(x) \right|^2$$

Dans ce modèle, la susceptibilité de spin et la susceptibilité paramagnétique orbitale sont proportionnelles l'une à l'autre.

CHAPITRE III.

L'interaction électron-phonon est importante dans les métaux de transition et leur alliages: forte anomalie de la résistivité dans les alliages de structure Al₅, température T_c de transition conducteur- supraconducteur élevée (8°K pour Nb, 18°K pour Nb₃Sn), etc. Mais, non seulement l'influence des phonons sur les propriétés électroniques peut être spectaculaire, mais également l'influence des électrons sur les propriétés phononiques peut conduire à des anomalies très marquées (effets anharmoniques).

III.1. Renormalisation des fréquences phononiques.

Par un calcul de perturbation à l'ordre deux dans l'interaction électron-phonon, on montre que les énergies phononiques sont renormalisées de la manière suivante, par les électrons (R 20) :

$$(37) \quad \hbar \omega_{\vec{q}} = \hbar \omega_{\vec{q}}^0 + \sum_{\vec{k}} \frac{f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} + \hbar \omega_{\vec{q}}^0 + i\delta} |I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}}|^2$$

où $\hbar \omega_{\vec{q}}^0$ est l'énergie des phonons libres, et

$$(38) \quad I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}} = \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\hbar}{2 M N \omega_{\vec{q}}} \right)^{1/2} \langle \vec{k} | \nabla_i V(\vec{r}) | \vec{k}-\vec{q} \rangle \cdot e_i(\vec{q})$$

sont les éléments de matrice de l'interaction électron-phonon (R 20). La partie réelle de $\hbar \omega_{\vec{q}}$: $\text{Re}(\hbar \omega_{\vec{q}})$ représente l'énergie des phonons renormalisés, tandis que la partie imaginaire de $\hbar \omega_{\vec{q}}$: $\text{Im}(\hbar \omega_{\vec{q}})$ représente l'inverse du temps de vie moyen de ces états.

Afin de discuter quelques anomalies du spectre des phonons, observées dans plusieurs composés de structure Al₅,

(Nb₃Sn, V₃Si), je considérerai séparément le bas du spectre acoustique et le reste du spectre des phonons.

La condition $\hbar\omega_q \approx 0$ ou $\hbar\omega_q \ll \hbar\omega_0$ qui caractérise le bas du spectre des phonons, implique pour des phonons acoustiques $|\vec{q}| \approx 0$ ou $|\vec{q}| \ll a$, a étant la longueur de la zone de Brillouin. Il faut se rappeler que l'élément de matrice $|I_{\vec{n}, \vec{n}}|^2$ est nul. Par conséquent je suis amené à faire l'hypothèse que $|I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}|^2$ peut être approché par $|I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}|^2 \approx |\vec{q}| \cdot W(\vec{n})$ pour des petites valeurs de $|\vec{q}|$ (R32). Je suppose en outre que la dépendance en $\vec{n}$ de W peut être négligée. Ainsi, les éléments de matrice de l'interaction électron-phonon, pour de faibles valeurs de $|\vec{q}|$ valent approximativement:

$$(39) \quad |I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}|^2 \approx |\vec{q}| W, \quad |\vec{q}| \approx 0$$

Dans ce cas et en négligeant $\hbar\omega_q$ devant $E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}$, $\hbar\omega_q$ devient:

$$(40) \quad \hbar\omega_q \approx \hbar\omega_q^0 + |\vec{q}| W \sum_{\vec{n}} \frac{f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})}{E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}}$$

Par une discussion identique à celle des pages (27) et (28) pour la susceptibilité magnétique, il vient

$$(40') \quad \hbar\omega_q \approx \hbar\omega_q^0 + |\vec{q}| W \left\{ A + \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \right\}$$

où

$$A = \sum_{\vec{n}, |E_{\vec{n}} - \mu| > k_B T, |E_{\vec{n}-\vec{q}} - \mu| > k_B T} [f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})] (E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}})^{-1}$$

Il suit de cette relation que le spectre des phonons renormalisés est un spectre de Debye, pourvu que celui des phonons libres le soit aussi. Soit $\hbar\omega_q^0 = \hbar C_s^0 \cdot |\vec{q}|$ alors

$$(41) \quad \hbar\omega_q = |\vec{q}| \cdot \hbar \left\{ C_s^0 + \frac{W}{\hbar} A + \frac{W}{\hbar} \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \right\}$$

donc

$$(41') \quad C_s = C_s^0 + \frac{WA}{\hbar} + \frac{W}{\hbar} \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}}$$

Puisque c_s^0 et $\frac{WA}{\hbar}$ sont indiscernables expérimentalement, j'absorbe $\frac{WA}{\hbar}$ dans c_s^0 . En remplaçant $\sum_n$ par $\int dE D(E)$, c_s devient:

$$(41'') \quad c_s = c_s^0 + \frac{W}{\hbar} \int dE D(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E}$$

Discussion. Si $D(E)$ est bien approchée par une constante au voisinage du niveau de Fermi, alors $\int dE D(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E}$ est pratiquement indépendante de T , de même pour c_s et les effets anharmoniques dûs aux électrons disparaissent complètement. Par contre si $D(E)$ varie fortement au voisinage de E_F , alors c_s variera considérablement en fonction de T .

Je montrerai au chapitre IV page (60) que la relation (41'') permet d'expliquer les résultats des mesures de Axe et Shiran (R1) sur le bas du spectre phononique.

En outre, à $T = 0$, la vitesse du son renormalisée, vaut

$$c_s = c_s^0 - \frac{W}{\hbar} D(E_F)$$

où W est positive. Comme la température de Debye θ_D est directement proportionnelle à c_s , j'en déduis:

$$(42) \quad \theta(T=0) = \theta_0(T=0) - c_{le} \cdot D(E_F)$$

Cette relation prédit que $\theta_0(T=0)$ augmentera lorsque, dans une série d'alliages, χ_{el} le coefficient de chaleur spécifique électronique ($\chi = \frac{C_{el}}{T}$), diminuera. Ce phénomène a été observé, en particulier, par A. Junod (R3) dans plusieurs séries d'alliages de structure Al5. En outre, les mesures de D.W. Budworth et al. (R4) sur les alliages de $Pd_{100-x}Rh_x$ et $Pd_{100-x}Ag_x$ montrent également que θ_0 et χ_{el} sont inversement proportionnels.

Pour des valeurs plus élevées de $|\vec{q}|$, je pose $|I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}|^2$ égal à une constante, $|I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}|^2 \cong \langle I^2 \rangle$; cette approximation est standard en théorie de la supraconductivité. $\hbar \omega_{\vec{q}}$ devient alors :

$$43) \quad \hbar \omega_{\vec{q}} \cong \hbar \omega_{\vec{q}}^0 + \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{n}} \frac{f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})}{E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}} + \hbar \omega_{\vec{q}}^0 + i\delta}$$

Mais dans ce cas, $\hbar \omega_{\vec{q}}$ ne peut plus être complètement négligé en comparaison de $E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}$. En développant au premier ordre en $(\hbar \omega_{\vec{q}}^0 / E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}})$, je trouve :

$$\text{Re}(\hbar \omega_{\vec{q}}) \cong \hbar \omega_{\vec{q}}^0 + \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{n}} \frac{f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})}{E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}} \left(1 - \frac{\hbar \omega_{\vec{q}}^0}{E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}}\right)$$

Il faut discuter la fonction

$$\sum_{\vec{n}} (f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})) (E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}})^{-1} \left(1 - \frac{\hbar \omega_{\vec{q}}^0}{E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}}\right)^{-1}$$

de la même manière que j'ai discuté la susceptibilité orbitale pages (28) et (29). Cette somme vaut alors :

$$\sum_{\substack{\vec{n} \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > k_B T}} \frac{f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})}{E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}} + \mathcal{O}\left(\frac{\hbar \omega_{\vec{q}}^0}{(E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}})^2}\right)$$

$$+ \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} - \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{q}}^0 \sum_{\vec{n}} \frac{\partial^2 f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}^2}$$

$\text{Re}(\hbar \omega_{\vec{q}})$ se réécrit alors sous la forme :

$$44) \quad \text{Re}(\hbar \omega_{\vec{q}}) = \hbar \omega_{\vec{q}}^0 + \langle I^2 \rangle \left\{ \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} - \frac{1}{2} \hbar \omega_{\vec{q}}^0 \sum_{\vec{n}} \frac{\partial^2 f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}^2} \right\}$$

J'ai absorbé le terme $\langle I^2 \rangle \sum_{\substack{\vec{n} \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > k_B T}} (f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})) (E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}})^{-1}$ dans $\hbar \omega_{\vec{q}}^0$.

Il suit de cette relation que $\text{Re}(\hbar \omega_{\vec{q}})$ peut dépendre de T et que cette dépendance en T est elle-même fonction de $\hbar \omega_{\vec{q}}^0$.

La relation (44) permet d'expliquer qualitativement et quantitativement les mesures de densité d'états phononiques effectuées par Schweiss et al (18) sur Nb_3Sn et V_3Si . Je discuterai les résultats numériques au chapitre IV page (60).

Rappel. La relation (44) n'est pas correcte pour un spectre acoustique au voisinage de $|\vec{q}| = 0$.

III.2 Contribution de l'interaction électron-phonon aux constantes élastiques.

Le potentiel grand-canonique Ω dû à l'interaction électron-phonon, calculé au deuxième ordre dans la constante de couplage, vaut (R7, R34) :

$$(45) \quad \Omega_{el-ph} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}}|^2 \left\{ f(E_{\vec{k}}) - f(E_{\vec{k}-\vec{q}}) \right\} \cdot \left\{ \frac{n(\hbar\omega_{\vec{q}}) - n(E_{\vec{k}-\vec{q}} - E_{\vec{k}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}} + \frac{n(\hbar\omega_{\vec{q}}) - n(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}} \right\}$$

où $n(x) = (e^{\beta x} - 1)^{-1}$ est la fonction de Bose-Einstein.

L'équation qui détermine μ est encore une conséquence de la conservation du nombre total de Fermions. Soit $N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ où $\Omega_T = \Omega_{el} + \Omega_{ph} + \Omega_{el-ph}$. N vaut alors :

$$(45') \quad N = \sum_{\vec{k}} f(E_{\vec{k}}) + \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}}|^2 \left\{ \frac{\partial f(E_{\vec{k}})}{\partial E_{\vec{k}}} - \frac{\partial f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{\partial E_{\vec{k}-\vec{q}}} \right\} \cdot \left\{ \frac{n(\hbar\omega_{\vec{q}}) - n(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}} + \frac{n(\hbar\omega_{\vec{q}}) - n(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}})}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}} \right\}$$

Afin de simplifier cette relation, je différencie les cas :

$\hbar\omega_{\vec{q}} > |E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}|$ et $\hbar\omega_{\vec{q}} < |E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}|$ et N vaut approximativement :

$$N \cong \sum_{\vec{k}} f(E_{\vec{k}}) + \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{q} \\ \hbar\omega_{\vec{q}} > |E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}|}} \frac{1}{2} |I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}}|^2 \left\{ \frac{\partial f(E_{\vec{k}})}{\partial E_{\vec{k}}} - \frac{\partial f(E_{\vec{k}-\vec{q}})}{\partial E_{\vec{k}-\vec{q}}} \right\} \cdot \frac{1}{\hbar\omega_{\vec{q}}} \left\{ -n(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}) + n(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}) \right\} + \sum_{\substack{\vec{k}, \vec{q} \\ \hbar\omega_{\vec{q}} < |E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}|}} \frac{1}{2} |I_{\vec{k}, \vec{k}-\vec{q}}|^2 \left\{ \frac{\partial f(E_{\vec{k}})}{\partial E_{\vec{k}}} \right\} \cdot \left\{ 2n(\hbar\omega_{\vec{q}}) + 1 \right\} \cdot (E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}})^{-1}.$$

Dans le deuxième terme, je peux approcher $n(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}})$ par $\beta^{-1}(E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}})^{-1}$ car les valeurs de $|E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}|$ qui contribuent à cette somme, sont petits. En effet, elles sont restreintes par 1) la condition $\hbar\omega_{\vec{q}} > |E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}}|$ et 2) par le fait que la fonction $\frac{\partial f(E_{\vec{k}})}{\partial E_{\vec{k}}}$ tend rapidement vers 0 dès que $|E_{\vec{k}} - \mu| > k_B T$.

Dans le dernier terme, la condition $\hbar\omega_q < |E_n - E_{n-q}|$, couplée au fait que $|E_n - \mu| \approx k_B T$ me permet d'écrire: $2u(\hbar\omega_q) + 1 \approx 2\rho'(\hbar\omega_q)^{-1}$. N devient alors:

$$N \cong \sum_n f(E_n) + \sum_{n,q} |I_{n,n-q}|^2 \left\{ \frac{\partial f(E_n)}{\partial E_n} - \frac{\partial f(E_{n-q})}{\partial E_{n-q}} \right\} \frac{\rho'}{\hbar\omega_q (E_n - E_{n-q})}$$

$$(46) \Rightarrow N \cong \sum_n f(E_n) + \sum_{n,q} |I_{n,n-q}|^2 \frac{\partial^2 f(E_n)}{\partial E_n^2} \cdot \rho' (\hbar\omega_q)^{-1}.$$

Lorsque le cristal est cisailé, les grandeurs E_n , $\hbar\omega_q$, et $|I_{n,n-q}|^2$ dépendent en général de la déformation. Afin de pouvoir calculer $\Omega(\gamma)$, en toute généralité, il faudrait connaître les fonctions: $E_n(\gamma)$, $\hbar\omega_q(\gamma)$, $|I_{n,n-q}(\gamma)|^2$. Or il est actuellement impossible de les calculer précisément ou de les mesurer. En conséquence, je me restreindrai à un modèle de potentiel de déformation électronique en écrivant:

$$E_n(\gamma) = E_n(0) + \gamma \sum_{ij} S_{ij} u_{ij} + \mathcal{O}(\gamma^2)$$

La justification de cette approximation réside dans l'argument suivant:

W. Kohn et D. Sherrington (R35) ont montré qu'il est possible de considérer des déformations macroscopiques comme des superpositions d'états cohérents phononiques. Ainsi

$\left. \frac{\partial E_n}{\partial \gamma} \right|_0$ est l'extension à une déformation macroscopique de la self-énergie électronique due à l'interaction électron-phonon et $\left. \frac{\partial \hbar\omega_q}{\partial \gamma} \right|_0$ est l'extension à une déformation macroscopique de la self-énergie phononique due à l'interaction phonon-phonon. On s'attend alors à ce que $\left. \frac{\partial \hbar\omega_q}{\partial \gamma} \right|_0$ soit de 3 ordres de grandeur plus petit que $\left. \frac{\partial E_n}{\partial \gamma} \right|_0$ puisque c'est le cas des self-énergies respectives. En effet, les self-énergies électroniques et phononiques, calculées au plus bas ordre, sont respectivement, proportionnelles à κ et κ^3 . Ici, le paramètre $\kappa = \left(\frac{m}{M}\right)^{1/4} \approx 10^{-1}$, détermine la "hiérarchie" des différents Hamiltoniens qui interviennent dans ces estimations. (R23, R24)

Par un argument similaire, je néglige $\frac{\partial I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}}{\partial \gamma} \cdot I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}$ par rapport à $|I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}|^2$, car $\frac{\partial I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}}{\partial \gamma}$ est l'analogie, pour une déformation extérieure, de la renormalisation du vertex $I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}$ due à l'interaction électron-phonon. $\frac{\partial I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}}{\partial \gamma}$ est proportionnel à k^2 , alors que $I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}$ est proportionnel à k .

Pour discuter la dépendance en température de Ω_{el-ph} , je distingue à nouveau les quatre cas suivants:

$$a) |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > \hbar \omega_q^0 \quad ; \quad |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > k_B T$$

$$b) |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > \hbar \omega_q^0 \quad , \quad |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < k_B T$$

$$c) |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < \hbar \omega_q^0 \quad , \quad |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > k_B T$$

$$d) |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < \hbar \omega_q^0 \quad , \quad |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < k_B T$$

$$\text{et je pose encore } |I_{\vec{n}, \vec{n}-\vec{q}}|^2 = \langle I^2 \rangle$$

Ω_{el-ph} vaut alors:

$$(47) \quad \Omega_{el-ph} \approx \frac{1}{2} \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{n}, \vec{q}} \frac{f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})}{E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}} \left\{ 2 n(\hbar \omega_q^0) - n(E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}) - n(E_{\vec{n}-\vec{q}} - E_{\vec{n}}) \right. \\ \left. \begin{array}{l} |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > \hbar \omega_q^0 \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > k_B T \end{array} \right. \\ + \frac{1}{2} \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{n}, \vec{q}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}} \left\{ 2 n(\hbar \omega_q^0) - n(E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}) - n(E_{\vec{n}-\vec{q}} - E_{\vec{n}}) \right. \\ \left. \begin{array}{l} |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > \hbar \omega_q^0 \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < k_B T \end{array} \right. \\ +$$

$$+ \frac{1}{2} \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{n}, \vec{q}} \left[f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}}) \right] \left[2 n(E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}) \right] \frac{1}{\hbar \omega_{\vec{q}}} \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < \hbar \omega_{\vec{q}} \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > k_B T$$

$$+ \frac{1}{2} \langle I^2 \rangle \cdot \sum_{\vec{n}, \vec{q}} \left[f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}}) \right] \left[2 n(E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}) \right] \frac{1}{\hbar \omega_{\vec{q}}} \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < \hbar \omega_{\vec{q}} \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < k_B T$$

Lorsque le cristal est soumis à un très faible cisaillement, $E_{\vec{n}}$ varie très peu et, par conséquent, dès que $|E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}|$ est plus grand que $k_B T$, $f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}})$ est pratiquement indépendant de γ . Ainsi, la dépendance en γ de Ω_{el-ph} ne provient que des deuxième et quatrième termes de Ω_{el-ph} .

$$\Rightarrow C_{ij,kl}^{el-ph} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 \Omega_{el-ph}}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \cong \frac{1}{V_0} \cdot \frac{1}{2} \langle I^2 \rangle.$$

$$48) \left\{ \sum_{\vec{n}, \vec{q}} \frac{\partial^3 f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}^3} \left[\frac{\partial}{\partial S_{ij}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right]_{\gamma=0} \left[\frac{\partial}{\partial S_{kl}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right] \cdot 2 n(\omega_{\vec{q}}) \right. \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > \hbar \omega_{\vec{q}} \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < k_B T \\ \left. + \sum_{\vec{n}, \vec{q}} \frac{1}{\hbar \omega_{\vec{q}}} \cdot \frac{\partial^2}{\partial S_{ij} \partial S_{kl}} \left[\left[f(E_{\vec{n}}) - f(E_{\vec{n}-\vec{q}}) \right] \left[2 n(E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}) \right] \right] \right\}$$

Mais si $|E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > k_B T$, alors $n(E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}})$ vaut approximativement: $k_B T / (E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}})$ d'où il suit:

$$C_{ijkl}^{el-ph} \cong \langle I^2 \rangle \cdot \sum_{\vec{n}, \vec{q}} n(\omega_{\vec{q}}) \frac{\partial^3 f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}^3} \left[\frac{\partial}{\partial S_{ij}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right]_{r=0} \frac{\partial}{\partial S_{kl}} (E_{\vec{n}} - \mu) \Big|_{r=0} \Bigg|_{\substack{|E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| > k_B T \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < k_B T}}$$

$$+ \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{n}, \vec{q}} \frac{\partial^3 f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}^3} \left[\frac{\partial}{\partial S_{ij}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right]_{r=0} \left[\frac{\partial}{\partial S_{kl}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right]_{r=0} \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\vec{q}}} \Bigg|_{\substack{|E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < k_B T \\ |E_{\vec{n}} - E_{\vec{n}-\vec{q}}| < k_B T}}$$

De plus si la température est comparable à la température de Debye θ_D , $n(\omega_{\vec{q}})$ peut être approché par: $n(\omega_{\vec{q}}) = k_B T / \hbar \omega_{\vec{q}}$.

Et les constantes élastiques dues à l'interaction électron-phonon valent:

$$(49) \quad C_{ijkl}^{el-ph} \cong \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{n}} \frac{\partial^3 f(E_{\vec{n}})}{\partial E_{\vec{n}}^3} \left[\frac{\partial}{\partial S_{ij}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right]_{r=0} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial S_{kl}} (E_{\vec{n}} - \mu) \right]_{r=0} \cdot \sum_{\vec{q}} \frac{k_B T}{\hbar \omega_{\vec{q}}}$$

Dans l'approximation du spectre de Debye,

$$N(\omega) = \frac{V_0}{2\pi^2 C_s^3} \cdot \omega^2 \quad 0 \leq \omega \leq \omega_D, \quad N(\omega) = 0 \text{ sinon,}$$

$$\sum_{\vec{q}} (\hbar \omega_{\vec{q}})^{-1} \text{ vaut } \int_0^{\omega_D} d\omega \cdot N(\omega) \cdot (\hbar \omega)^{-1} = \frac{V_0}{4\pi^2 C_s^3} \omega_D^2 \cdot \frac{1}{\hbar}$$

mais, $C_3^3 = \frac{\omega_0^3 \cdot V_0}{N \cdot 6 \pi^2}$, N étant le nombre d'atomes du cristal.

Donc, $\sum_f (\hbar \omega_f)^{-1} = (\hbar \omega_0)^{-1} \cdot \frac{3N}{2}$.

Dans l'approximation du spectre de Debye, pour des températures pas trop basses, la contribution de l'interaction électron-phonon aux constantes élastiques vaut:

$$C_{ijkl}^{el-ph} = \frac{3N}{2} k_B T \cdot (\hbar \omega_0)^{-1} \cdot \langle I^2 \rangle \sum_{\vec{q}} \frac{\partial^3 f(E_{\vec{q}})}{\partial E_{\vec{q}}^3} \left[\frac{\partial}{\partial s_{ij}} (E_{\vec{q}} - \mu) \right] \left[\frac{\partial}{\partial s_{kl}} (E_{\vec{q}} - \mu) \right]_{\vec{q}=0}$$

$$= \frac{3N}{2} k_B T \cdot (\hbar \omega_0)^{-1} \langle I^2 \rangle \int d\vec{E} \cdot \vartheta(E) \cdot \frac{\partial^3 f(E)}{\partial E^3} \left[\frac{\partial}{\partial s_{ij}} (E - \mu) \right]_{\vec{q}=0} \left[\frac{\partial}{\partial s_{kl}} (E - \mu) \right]_{\vec{q}=0}$$

Remarque. Lorsque T tend vers zéro, C_{ijkl}^{el-ph} tend également vers zéro. Une discussion simple de la relation (45) conduit à ce résultat.

Le potentiel chimique μ est déterminé par la relation (46) en sachant que N est constant.

Remarque. Il existe d'autres façons de tenir compte de l'interaction électron-phonon dans le calcul de la conservation du nombre total d'électrons, voir par exemple (R37, R38).

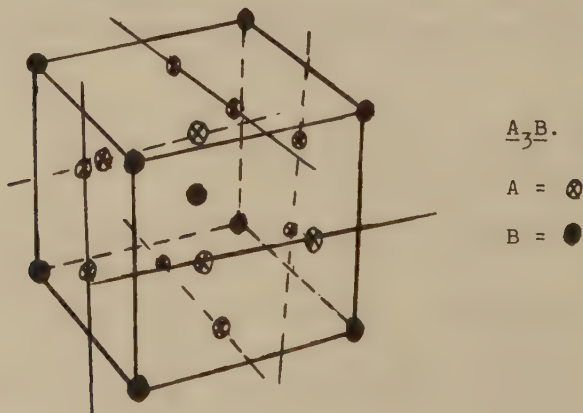
CHAPITRE IV.

Dans ce chapitre, je discuterai quelques modèles de densité d'états électroniques et leurs applications numériques. Le calcul de χ , C_{11} , C_{12} , C_{44} , etc.

IV.1. Composés de structure $A15$, modèle de densité d'états "R.C.A." .

Les cristaux de structure $A15$ que je discuterai dans ce paragraphe, sont Nb_3Sn et V_3Si ; ils existent sous forme monocristalline, au moins dans la phase cubique, au contraire de la plupart des autres composés de structure $A15$.

Les cristaux de structure $A15$ sont composés de deux éléments. Dans la phase cubique, la maille élémentaire d'un tel cristal voit l'élément de transition (Nb, V, etc) former des chaînes linéaires placées dans les faces du cube, cube constitué par le second élément; celui-ci occupe les sommets et le centre du cube.

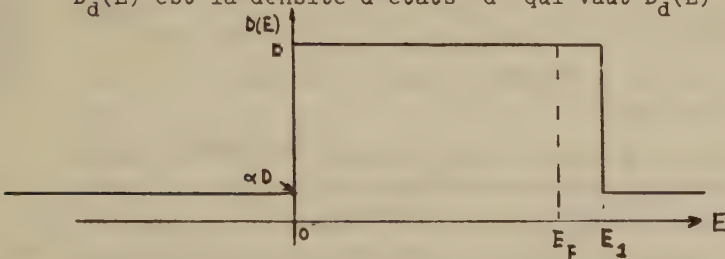


Afin de reproduire le comportement de la susceptibilité magnétique χ et des modules élastiques C_{11} et C_{12} en fonction de la température, Cohen et al. (R5) ont proposé un modèle de densité d'états électroniques, $D(E)$ qui varie brusquement au voisinage du niveau de Fermi E_F . Il ont en outre, proposé que dans la phase cubique, la densité d'états "d" soit la somme de trois contributions identiques provenant des trois sous-bandes dégénérées correspondant aux trois chaînes linéaires d'éléments de transition. Le modèle est défini par les relations suivantes:

$$D(E) = D_s(E) + D_d(E), \text{ où}$$

51) $D_s(E)$ est la densité d'états "s" qui vaut: $D_s(E) = \alpha D, \forall E$;
 α et D étant deux paramètres libres.

$D_d(E)$ est la densité d'états "d" qui vaut $D_d(E) = \begin{cases} (1-\alpha)D & 0 \leq E \leq E_1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$



Les paramètres du modèle sont α , D , T_1 , où $T_1 = (E_1 - E_F)/k_B$.

Je suppose que $k_B T_1 / E_1 \ll 1$ pour ce qui suit. (Ce qui signifie que le niveau de Fermi est très près d'un saut de la densité d'états et que la bande n'est pas vide ou presque-vide).

Ce modèle est une simplification du modèle de chaînes linéaires proposé par J. Labbé et J. Friedel. (R25) (R26).

La première chose à calculer, pour pouvoir discuter la thermodynamique des électrons, c'est la dépendance en T de μ .

1) $\mu(T=0) = E_F$

2) L'équation qui permet de calculer $\mu(T)$ découle de la conservation du nombre total d'électrons N .

$N = \sum_n f(E_n) = \int dE D(E) f(E)$. N étant indépendant de T implique que :

$$\begin{aligned}
 (52) \quad N &= \int dE D(E) f(E, T=0) = \int dE D(E) f(E, T) \\
 &= D_s (E_F - (-\infty)) + D_d \cdot E_F \\
 &= D_s \beta^{-1} \cdot \log(1 + e^{-\beta(E_F - \mu)}) + D_d \beta^{-1} \log(1 + e^{\beta \mu}) \\
 &\quad - D_d \beta^{-1} \log(1 + e^{-\beta(E_1 - \mu)})
 \end{aligned}$$

Mais $\mu \approx E_F$ et $\beta \mu \gg 1$, en utilisant ces deux conditions, il est possible de simplifier l'égalité ci-dessus, qui devient :

$$\beta D_s (E_F - \mu) + \beta D_d (E_F - \mu) \cong - D_d \log(1 + e^{-\beta(E_1 - \mu)})$$

Je pose $x(T) = \beta(E_F - \mu)$, ainsi avec $k_B T_1 = E_1 - E_F$, cette équation devient :

$$(53) \quad \boxed{x(T) + (1 - \alpha) \log(1 + e^{-T_1/T} e^{-x(T)}) = 0}$$

Comme les propriétés extraordinaires des composés de structure Al₅, proviennent essentiellement des électrons "d", je peux me restreindre au cas particulier où $\alpha = 0$. Ainsi, $D(E)$ vaut, plus simplement :

$$D(E) = \begin{cases} D & 0 \leq E \leq E_1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$

Les paramètres du modèle sont restreints à T_1 et D . L'équation qui détermine $\mu(T)$ ou $x(T)$, devient dans ce modèle simplifié :

$$(53') \quad \boxed{x(T) = \log(1 - e^{-T_1/T})}$$

IV.1.1. Susceptibilité magnétique.

Le calcul de la susceptibilité magnétique est immédiat, il suffit d'utiliser la relation (35) de la page (29). Pour ce modèle de densité d'états, il vient:

$$\begin{aligned}
 \chi &= \chi_0 - \mu_B^2 \left(1 + \left\langle \left(\frac{1}{\hbar} l_3 \right)^2 \right\rangle \right) \int dE D(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E} \\
 (54) \quad &= \chi_0 - \mu_B^2 \left(1 + \left\langle \left(\frac{1}{\hbar} l_3 \right)^2 \right\rangle \right) D \cdot \int_0^{E_f} dE \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial E} \\
 &= \chi_0 + \Delta\chi \frac{1}{e^{-\hbar/\tau} e^{-\chi(\tau)} + 1}
 \end{aligned}$$

$$\text{où } \Delta\chi = D \mu_B^2 \left(1 + \left\langle \left(\frac{1}{\hbar} l_3 \right)^2 \right\rangle \right)$$

Les paramètres ajustables de $\chi(\tau)$ sont: χ_0 , $\Delta\chi$, T_1 . Lorsque $\Delta\chi$ est fixé, il est encore possible de faire varier D et $\left\langle \left(\frac{1}{\hbar} l_3 \right)^2 \right\rangle$. C'est important car la densité d'états D est déterminée expérimentalement par des mesures de chaleur spécifique. Ainsi, $\left\langle \left(\frac{1}{\hbar} l_3 \right)^2 \right\rangle$ est le paramètre libre qu'il est possible d'ajuster pour obtenir la bonne valeur de $\Delta\chi$.

Dès que les paramètres χ_0 , D , $\Delta\chi$, T_1 , sont fixés de manière à reproduire au mieux les mesures de chaleur spécifique χ_{cl} , et de susceptibilité magnétique $\chi(\tau)$, le modèle de densité d'états est déterminé univoquement.

IV.1.2. Constantes élastiques.

Le modèle envisagé suppose que, dans la phase cubique, $D(E)$ est la somme de trois contributions, provenant des trois chaînes linéaires deux à deux orthogonales, composées d'éléments de transition.

Lorsque le cristal est déformé uniaxialement, selon l'une des axes principaux du cristal, seule une des chaînes d'éléments de transition sera perturbée. Ainsi dans l'approximation des chaînes quasi-indépendantes, seuls les niveaux d'énergie de cette chaîne dépendront de cette déformation uniaxiale.

Notation. Je caractérise un état électronique par $|\vec{n}, \alpha\rangle$ où $\vec{n}$ est un vecteur de la zone de Brillouin et α indice la direction de la chaîne à laquelle "appartient" l'électron. ($\alpha = 1, 2, 3$).

Lorsque le cristal est dans la phase cubique et qu'il n'est pas déformé, les niveaux d'énergie $E_{\vec{n}, \alpha}$ qui satisfont à l'équation de Schrödinger:

$$H |\vec{n}, \alpha\rangle = E_{\vec{n}, \alpha} |\vec{n}, \alpha\rangle$$

sont indépendants de α . Par contre, dès que le cristal est allongé selon l'axe α' , $E_{\vec{n}, \alpha}$ vaut, dans l'approximation des potentiels de déformation intra-sous-bande:

$$(55) \quad E_{\vec{n}, \alpha}(\gamma) = E_{\vec{n}}(0) + \gamma u \delta_{\alpha, \alpha'}$$

où u est le potentiel de déformation et γ l'amplitude de la déformation uniaxiale.

Afin de pouvoir calculer les constantes élastiques d'origine électronique, il faut non-seulement connaître $E(\gamma)$, mais également $\mu(\gamma)$. Comme une déformation du cristal laisse N , le nombre total d'électrons invariant, je peux écrire:

$$(56) \quad \frac{\partial N}{\partial \gamma} = 0 = \sum_{\vec{n}, \alpha} \frac{\partial \{E_{\vec{n}, \alpha}\}}{\partial E_{\vec{n}, \alpha}} \cdot \left(\frac{\partial E_{\vec{n}, \alpha}}{\partial \gamma} - \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right)$$

Si la déformation uniaxiale est effectuée selon l'axe α' ,

$$\frac{\partial E_{\vec{n}, \alpha}}{\partial \gamma} \text{ vaut } u \delta_{\alpha, \alpha'} \text{ et}$$

$$\frac{\partial N}{\partial \gamma} = 0 = \sum_{\vec{n}} \left(\frac{\partial f(E_{\vec{n}, d'})}{\partial E_{\vec{n}, d'}} \right) \left(u - \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right) + \sum_{\vec{n}, d \neq d'} \left(\frac{\partial f(E_{\vec{n}, d})}{\partial E_{\vec{n}, d}} \right) \left(-\frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right)$$

Puisque les trois directions des chaînes d'éléments de transition sont équivalentes, il vient:

$$57) \quad \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} = \frac{1}{3} u$$

Les constantes élastiques C_{11} et C_{12} s'obtiennent maintenant par un calcul direct:

$$C_{11}^{el} = \frac{1}{V_0} \left. \frac{\partial^2 F}{\partial S_{11}^2} \right|_{\gamma=0} = 2 \frac{1}{V_0} \left\{ \sum_{\vec{n}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}, 1})}{\partial E_{\vec{n}, 1}} \left[\frac{\partial}{\partial \gamma} (E_{\vec{n}, 1} - \mu) \right]_{\gamma=0}^2 + \sum_{\vec{n}, d=2,3} \frac{\partial f(E_{\vec{n}, d})}{\partial E_{\vec{n}, d}} \left[\frac{\partial}{\partial \gamma} (-\mu) \right]_{\gamma=0}^2 \right\}$$

avec $\frac{\partial \mu}{\partial \gamma} = \frac{1}{3} u$ il vient:

$$C_{11}^{el} = \frac{1}{V_0} \cdot \frac{2}{3} u^2 \sum_{\vec{n}, d} \frac{\partial f(E_{\vec{n}, d})}{\partial E_{\vec{n}, d}}$$

ce qui équivaut à:

$$C_{11}^{el} = \frac{2}{3} u^2 \cdot \int dE \, \rho(E) \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial E}$$

et dans le modèle envisagé C_{11} vaut:

$$58) \quad C_{11}^{el} = -\frac{2}{3} u^2 (e^{-T_1/\tau} e^{-x} + 1)^{-1}$$

Par un calcul similaire, je trouve pour C_{12} ,

$$59) \quad C_{12}^{el} = \frac{1}{3} u^2 (e^{-T_1/\tau} e^{-x} + 1)^{-1}$$

Afin de pouvoir calculer le module élastique C_{44} , il faut introduire un potentiel de déformation inter-sous-bande v , qui couple les états $|n,2\rangle$ et $|n,3\rangle$. Par chance les calculs numériques montreront que les effets de ce couplage sont bien plus faibles que ceux du couplage intra-sous-bande u (quelques pour cents); ce qui justifie l'approximation des chaînes quasi-indépendantes utilisée dans le calcul de C_{11} et C_{12} . Autrement dit le fait de négliger le coefficient de Poisson σ dans le calcul de C_{11} et de C_{12} n'est pas grave, l'erreur ainsi introduite est de l'ordre de grandeur de 1%.

Le potentiel de déformation inter-sous-bande est de la forme:

$$\tilde{v} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & v \\ 0 & v & 0 \end{pmatrix}$$

il couple donc les états $|n,2\rangle$ et $|n,3\rangle$. La diagonalisation de cet opérateur s'effectue grâce à la matrice unitaire M :

$$M = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\tilde{v}' = M \tilde{v} M^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & v & 0 \\ 0 & 0 & -v \end{pmatrix}$$

et les états propres de $\tilde{v}'$ sont

$$\begin{aligned} |n,1'\rangle &= |n,1\rangle \\ |n,2'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|n,2\rangle + |n,3\rangle) \\ |n,3'\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|n,2\rangle - |n,3\rangle) \end{aligned}$$

Ainsi sous déformation trigonale, les niveaux d'énergie $E_{n,1} = E_{n,1'}$ sont inchangés, tandis que $E_{n,2'}$ et $E_{n,3'}$ deviennent :

$$E_{n,2'}(\gamma) = E_{n,2'}(0) + \gamma V$$

$$E_{n,3'}(\gamma) = E_{n,3'}(0) - \gamma V$$

Le calcul de C_{44} est alors immédiat. Il faut utiliser la relation $\left. \frac{\partial \mu}{\partial \gamma} \right|_{\gamma=0}$ qui découle de l'approximation du potentiel de déformation.

$$C_{44}^d = \frac{1}{V_0} \frac{\partial^2 F}{\partial S_{13}^2} \Big|_{\gamma=0} = 2 \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{n}_{2'}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}_{2'}})}{\partial E_{\vec{n}_{2'}}} \left(\left. \frac{\partial E_{\vec{n}_{2'}}}{\partial \gamma} \right|_{\gamma=0} \right)^2$$

$$+ 2 \frac{1}{V_0} \sum_{\vec{n}_{3'}} \frac{\partial f(E_{\vec{n}_{3'}})}{\partial E_{\vec{n}_{3'}}} \left(\left. \frac{\partial E_{\vec{n}_{3'}}}{\partial \gamma} \right|_{\gamma=0} \right)^2$$

$$C_{44}^d = \frac{2}{3} v^2 \sum_{\vec{n}, \alpha} \frac{\partial f(E_{\vec{n}, \alpha})}{\partial E_{\vec{n}, \alpha}}$$

ou

$$C_{44}^d = \frac{2}{3} v^2 \int dE \, \rho(E) \frac{\partial f(E)}{\partial E}$$

ce qui, dans le modèle envisagé, donne :

$$60) \quad C_{44}^d = -\frac{2}{3} 0 v^2 (e^{-T_1/T} e^{-x} + 1)^{-1}$$

En ne considérant que les contributions des électrons et du réseau aux modules élastiques, c'est-à-dire, en négligeant les contributions proportionnelles aux facteurs : $\left(\left. \frac{\partial k_{44}}{\partial \gamma} \right|_0 \right)^2$ et $\left. \frac{\partial^2 k_{44}}{\partial \gamma^2} \right|_0$, les constantes élastiques s'écrivent :

$$C_{ij}^{\text{tot}} = A_{ij} + C_{ij}^{\text{el}}(T)$$

$$(60) \quad \left\{ \begin{array}{l} C_{11}^{\text{tot}}(T) = A_{11} - \frac{2}{3} 0 u^2 \left(e^{-T_1/T} e^{-\chi(T)} + 1 \right)^{-1} \\ C_{12}^{\text{tot}}(T) = A_{12} + \frac{1}{3} 0 u^2 \left(e^{-T_1/T} e^{-\chi(T)} + 1 \right)^{-1} \\ C_{44}^{\text{tot}}(T) = A_{44} - \frac{2}{3} 0 v^2 \left(e^{-T_1/T} e^{-\chi(T)} + 1 \right)^{-1} \end{array} \right.$$

Les paramètres libres sont A_{11} , A_{12} , A_{44} , u^2 et v^2 . Mais u^2 est déterminé en sachant qu'à la température T_m , le cristal subit une transition de phase structurale et que sa structure, de cubique pour $T > T_m$ devient tétragonale pour $T < T_m$. La condition de transition est: $(C_{11}^{\text{tot}} - C_{12}^{\text{tot}})(T_m) \approx 0$ d'où il suit que

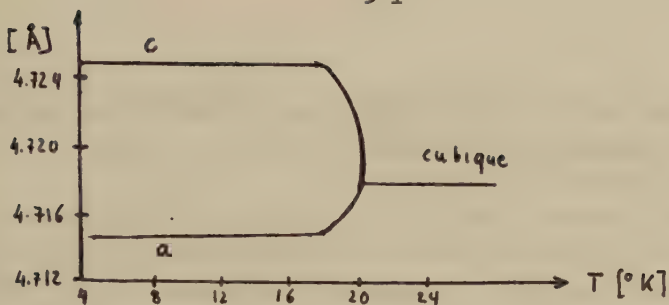
$$(61) \quad 0 u^2 = 3 (A_{11} - A_{12}) \left(e^{-T_1/T_m} e^{-\chi(T_m)} + 1 \right)$$

Les valeurs numériques des paramètres sont tabellées aux pages (68), les fonctions $\chi(T)$, $C_{ij}^{\text{tot}}(T)$, sont tabellées aux pages (69) et dessinées aux pages (70), et suivantes.

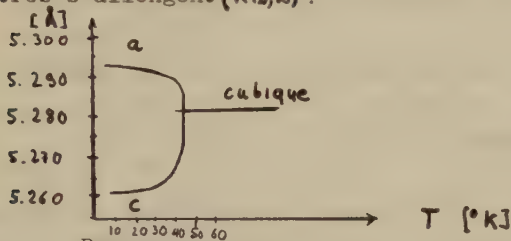
IV.1.3. Transition de phase et phase tétragonale.

Lors de la transition de phase, la structure du réseau qui est cubique aux hautes températures, devient tétragonale aux basses températures. Le changement de structure laisse le volume du cristal invariant.

Les mesures effectuées par Batterman et al. (22) sur la maille élémentaire d'un cristal de $V_3\text{Si}$, montrent que l'un des côtés du cube s'allonge, tandis que les deux autres se rétrécissent.



Mailfert et al. ont effectué des mesures similaires sur la maille élémentaire de Nb_3Sn et leurs résultats montrent que l'un des côtés du cube se rétrécit alors que les deux autres s'allongent (R12,13).



Remarque.

L'expérience semble montrer que la plupart des monocristaux cubiques de V_3Si et Nb_3Sn ne se transforment pas en monocristaux tétragonaux réguliers lors de la transition de phase structurale. Il semble plutôt qu'il y ait formation de zones tétragonales, séparées par des parois. Ces zones peuvent se superposer en une structure lamellaire, dont l'épaisseur des lamelles est de l'ordre de quelques centièmes de millimètre. Voir par exemple (R20,R16)

Dans de telles conditions, il n'est pas possible de mesurer la vitesse du son et par conséquent les constantes élastiques qui en sont déduites. Car les ondes ultra-sonores sont diffractées par les parois et il n'est pas possible d'observer les échos dûs aux surfaces des cristaux. (Pour la descriptions des appareils de mesure voir la thèse de E. Walker(R19)).

Afin d'obtenir un monocristal parfaitement régulier dans la phase tétragonale, je propose l'expérience suivante:

a) Cas du Nb_3Sn .

Il faut prendre un monocristal de Nb_3Sn dans la phase cubique, ($T > T_m$), le comprimer selon l'un des axes du cube et ensuite faire descendre la température en dessous de T_m . Après ces opérations on supprimera la force appliquée. Sous ces conditions, puisque toutes les cellules élémentaires auront été précontraintes uniaxialement, on peut raisonnablement espérer obtenir un monocristal tétragonal parfaitement régulier.

b) Cas du V_3Si .

Comme la maille élémentaire voit deux de ses côtés se rétrécir et le dernier s'allonger, il faudrait étirer le cristal au lieu de le comprimer.

Le modèle de densité d'états électroniques que je propose maintenant, est adapté à la description des propriétés électroniques d'un monocristal régulier de Nb_3Sn , dans la phase tétragonale. Je suppose que l'axe qui se rétrécit est l'axe 1 et son rétrécissement vaut Δa , les deux autres axes s'allongent d'une longueur $\Delta a/2$. Dans l'approximation du potentiel de déformation appliquée aux chaînes linéaires, les niveaux d'énergie deviennent:

$$(62) \quad \begin{aligned} E_{n,1}^{\text{tétra}} &= E_{n,1}^{\text{cub.}} - \frac{\Delta a}{a} \cdot u \\ E_{n,2,3}^{\text{tétra}} &= E_{n,2,3}^{\text{cub.}} + \frac{1}{2} \frac{\Delta a}{a} u \end{aligned}$$

Le bord de la bande "d" se scinde en deux et E_1 devient:

$$E_1^{(1)} = E_1 - \frac{\Delta a}{a} \cdot u \quad ; \quad E_1^{(2)} = E_1 + \frac{1}{2} \frac{\Delta a}{a} \cdot u$$

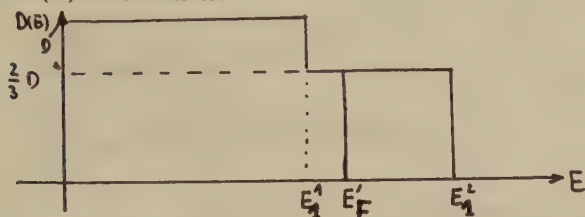
Définition. L'énergie de déformation E_D est, par définition égale à: $E_D = k_B T_D = \frac{\Delta u}{a} \cdot u$.

Dans le cas de Nb_3Sn , et pour $T < T_M$, la densité d'états électroniques est de la forme:

$$D(E) = D, \quad 0 < E < E_1^1,$$

$$D(E) = \frac{2}{3}D, \quad E_1^1 < E < E_1^2,$$

$$D(E) = 0 \text{ sinon.}$$



Les effets de la déformation peuvent être complètement négligés au voisinage de $E = 0$, car pour cette valeur d'énergie, la fonction de Fermi est parfaitement approchée par la constante 1 et ses dérivées le sont par la constante 0.

Le calcul de χ , C_{ij} , dans la phase tétragonale, s'effectue de la même manière que dans la phase cubique et il faut commencer par déterminer $\mu(T)$. L'équation qui détermine $\mu(T)$ dans la phase tétragonale est:

$$N = D \cdot E_F = D \cdot E_1^1 + \frac{2}{3} D (E_F' - E_1^1) \Rightarrow$$

$$E_F' = E_F + \frac{1}{2} (E_F - E_1^1); \text{ et}$$

$$D \cdot E_F = D \int_0^{E_1^1} f(E) dE + \frac{2}{3} D \int_{E_1^1}^{E_F'} f(E) dE$$

Ce qui après intégration et changements de variables devient:

$$(64) \quad \left[\chi(T) + \frac{1}{3} \log \left(1 + e^{(T_0 - T_1)/T} e^{-\chi(T)} \right) + \frac{2}{3} \log \left(1 + e^{(-T_0/2 - T_1)/T} e^{-\chi(T)} \right) \right] = 0$$

Où j'ai posé $E_D = k_B T_D = \frac{\Delta a}{a} \cdot u$, $E_1^1 = E_1 - k_B T_D$ et $E_1^2 = E_1 + k_B T_D / 2$.

IV.1.4. Susceptibilité magnétique.

Par un calcul identique à celui de la page (45), je trouve:

$$(65) \quad \chi = \chi_0 + \Delta\chi \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(e^{(-T_0 + T_1)/T} e^{\chi(T)} + 1 \right)^{-1} - \frac{2}{3} \left(e^{(T_0/2 + T_1)/T} e^{\chi(T)} + 1 \right)^{-1} \right\}$$

Mais, pour $T < T_m$, $e^{(T_0/2 + T_1)/T}$ est plus grand que 600, par conséquent, le dernier terme qui multiplie $\Delta\chi$ peut être négligé; $\chi(T)$ devient alors:

$$\chi(T) \cong \chi_0 + \Delta\chi \left\{ 1 - \frac{1}{3} \left(e^{(-T_0 + T_1)/T} e^{\chi(T)} + 1 \right)^{-1} \right\}$$

Les résultats numériques sont tabellés à la page (63), la fonction $\chi(T)$ est dessinée à la page (70).

IV.1.5. Constantes élastiques c_{11}^{el} , c_{12}^{el} , c_{44}^{el} .

Le calcul des constantes élastiques électroniques est un peu plus compliqué dans la phase tétragonale que dans la phase cubique, à cause de la forme de la fonction $D(E)$.

Sous déformation uniaxiale selon l'axe 1, le potentiel chimique $\mu(T)$ est déterminé par l'équation:

$$(66) \quad 0 = \frac{\partial N}{\partial s_{11}} = \sum_n f'(E_{n,1}) \left(\frac{\partial E_{n,1}}{\partial s_{11}} - \frac{\partial \mu}{\partial s_{11}} \right) + \sum_{n,2,3} f'(E_{n,j}) \left(- \frac{\partial \mu}{\partial s_{11}} \right).$$

et en passant de $2\sum$ à $\int dE O(E)$, $\frac{\partial \mu}{\partial \eta}$ devient:

$$\frac{\partial \mu}{\partial \eta} = u^{\leftarrow} \cdot (1 - f(E_1^{\leftarrow})) / (3 - f(E_1^{\leftarrow}) - 2f(E_2^{\leftarrow}))$$

de même, pour une contrainte uniaxiale selon l'axe 2

$$\frac{\partial \mu}{\partial \eta_2} = u^{\leftarrow} (1 - f(E_2^{\leftarrow})) / (3 - f(E_1^{\leftarrow}) - 2f(E_2^{\leftarrow}))$$

Après ces calculs préliminaires, les modules C_{11}^{el} et C_{12}^{el} s'obtiennent par des manipulations semblables à celles des pages (45) et suivantes.

$$\begin{aligned} C_{11}^{el\leftarrow} = & -\frac{0u^{\leftarrow 2}}{3} (1 - f(E_1^{\leftarrow})) \frac{(2 - 2f(E_1^{\leftarrow}))^2}{(3 - f(E_1^{\leftarrow}) - 2f(E_2^{\leftarrow}))^2} \\ & - \frac{2 \cdot 0u^{\leftarrow 2}}{3} (1 - f(E_2^{\leftarrow})) \frac{(1 - f(E_1^{\leftarrow}))^2}{(3 - f(E_1^{\leftarrow}) - 2f(E_2^{\leftarrow}))^2} \end{aligned}$$

$$C_{12}^{el\leftarrow} = \frac{0u^{\leftarrow 2}}{3} \left(\frac{(1 - f(E_1^{\leftarrow}))(1 - f(E_2^{\leftarrow}))}{3 - f(E_1^{\leftarrow}) - 2f(E_2^{\leftarrow})} \right)$$

Mais pour $T \ll T_m$, $f(E_1^{\leftarrow})$ est plus petit que $2 \cdot 10^{-3}$, je peux donc le négliger en comparaison de 1 et simplifier C_{11}^{el} et C_{12}^{el} :

$$C_{11}^{el\leftarrow} \cong -\frac{2}{3} 0u^{\leftarrow 2} \frac{1 - f(E_1^{\leftarrow})}{3 - f(E_1^{\leftarrow})}$$

$$C_{12}^{el\leftarrow} \cong \frac{1}{3} 0u^{\leftarrow 2} \frac{1 - f(E_1^{\leftarrow})}{3 - f(E_1^{\leftarrow})}$$

Lorsque T tend vers 0, $f(E_1^{\leftarrow})$ tend vers 1, par conséquent, C_{11}^{el} et C_{12}^{el} tendent vers 0. Il suffit donc de mesurer les constantes élastiques à $T = 0$ pour déterminer $A_{11}^{\leftarrow}$ et $A_{12}^{\leftarrow}$.

La condition $(C_{11}^{\leftarrow} - C_{12}^{\leftarrow})(T_m) = 0$ détermine le potentiel de déformation $u^{\leftarrow}$. En choisissant les mêmes valeurs pour $A_{11}^{\leftarrow}$ et $A_{12}^{\leftarrow}$ que celles proposées par Rehwald et al. (R15), je trouve $Du^{\leftarrow} = 15.5 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$. ($A_{11}^{\leftarrow} = 3.15 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$, $A_{12}^{\leftarrow} = 0.84 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$).

Commentaire.

Les différences entre A_{11} et $A_{11}^<$ d'une part et A_{12} et $A_{12}^<$ d'autre part, sont raisonnables, vu le changement de symétrie du cristal. (Je me permet d'émettre quelques réserve quant aux valeurs expérimentales de $A_{11}^<$ et $A_{12}^<$ données dans la littérature (cf. Remarque page(51)), il ne m'est pas possible de les vérifier expérimentalement!). Il n'en est pas de même de Du^2 et $Du^{<2}$, la variation de l'énergie de déformation est ici de près de 100%. Je montrerai dans le paragraphe suivant qu'en tenant compte de l'interaction électron-phonon, cette différence est fortement diminuée.

Par un calcul semblable à ceux effectués pour déterminer C_{11}^{el} et C_{12}^{el} , il vient pour C_{44}^{el} ,

$$(68) \quad C_{44}^{el} = -\frac{2}{3} D v^2 (1 - f(E_i^2)) \Rightarrow$$

$$(68') \quad C_{44}^{el} \cong -\frac{2}{3} D v^2$$

et par conséquent:

$$C_{44}^{tot}(\bar{\tau}) \cong A_{44}^< - \frac{2}{3} D v^2 \cong cte.$$

IV.1.6. Contribution de l'interaction électron-phonon
aux constantes élastiques.

J'ai montré dans le paragraphe IV.1.2. que l'énergie de déformation inter-sous-bandes, Dv^2 est environ 30 fois plus faible que l'énergie de déformation intra-sous-bande, Du^2 . Comme u^2 et v^2 sont pour une déformation homogène, l'analogue des éléments de matrice de l'interaction électron-phonon, je fais l'hypothèse que les éléments de matrice de l'interaction électron-phonon impliquant des états électroniques d'une seule chaîne linéaire sont environ 30 fois plus importants que ceux impliquant des états de deux chaînes orthogonales:

$$(69) \quad |\langle \bar{n}, \alpha | \partial V | \bar{n}, \alpha' \rangle|^2 \approx 30 \cdot |\langle \bar{n}, \alpha | \partial V | \bar{n}, \alpha' \rangle|^2$$

si $\alpha \neq \alpha'$. En conséquence, je négligerai les corrections qui font intervenir $|\langle \bar{n}, \alpha | \partial V | \bar{n}, \alpha' \rangle|^2$, $\alpha \neq \alpha'$.

La relation (50) page (41) utilisée conjointement avec la formule (46) page (37) permet de calculer C_{ijkl}^{el-ph} pour le modèle des chaînes linéaire considéré. Il vient pour C_{11} :

$$(70) \quad \begin{aligned} C_{11}^{el-ph} &= \frac{N_c}{2} \langle I^2 \rangle (\rho k \omega_0)^{-1} \cdot \frac{\partial^2}{\partial s_{11}^2} \left(2 \sum \frac{\partial f(E_{\bar{n}})}{\partial E_{\bar{n}}} \right) \Big|_{\gamma=0} \\ &= \frac{N_c}{2} \langle I^2 \rangle (\rho k \omega_0)^{-1} \cdot 2 \left\{ \sum_{\bar{n},1} \frac{\partial^3 f(E_{\bar{n},1})}{\partial E_{\bar{n},1}^3} \left[\frac{\partial (E_{\bar{n},1} - \mu)}{\partial s_{11}} \right]^2 \right\}_{\gamma=0} \\ &\quad + \sum_{\bar{n},2,3} \frac{\partial^3 f(E_{\bar{n},2,3})}{\partial E_{\bar{n},2,3}^3} \left[\frac{\partial \mu}{\partial s_{11}} \right]^2 \Big|_{\gamma=0} \end{aligned}$$

Avec $\frac{\partial \mu}{\partial s_{11}} = \frac{1}{3} u$ ceci donne:

$$(70') \quad C_{11}^{el-ph} = \frac{N_c}{2} \langle I^2 \rangle (\rho k \omega_0)^{-1} \cdot \frac{2}{3} \cdot Du^2 \frac{\partial^2 f(E)}{\partial E^2} \Big|_{E_1}$$

De même pour C_{12}^{el-ph} :

$$(70'') \quad C_{12}^{el-ph} = - \frac{N_c}{2} \langle I^2 \rangle (\rho k \omega_0)^{-1} \cdot \frac{1}{3} Du^2 \frac{\partial^2 f(E)}{\partial E^2} \Big|_{E_1}$$

La relation (46) de la page (37) appliquée à ce même modèle conduit à la formule

$$(71) \quad 0 = X + \log (1 + e^{-(T/T+x)}) + \langle I^2 \rangle \frac{N}{2} (\hbar \omega_0)^{-1} k_B^{-1} \cdot \frac{1}{T} \frac{e^{T/T+x}}{(e^{T/T+x} + 1)^2}$$

qui détermine μ en fonction de T , $\langle I^2 \rangle$, T_1 etc. Dans les calculs numériques, il faudra d'abord déterminer μ et ensuite l'introduire dans les $C_{ijkl}^{\text{el-ph}}$.

Remarque. Je n'ai pas à calculer $C_{44}^{\text{el-ph}}$ car les éléments de matrice qui interviennent sont tous pris entre des états électroniques appartenant à des chaînes orthogonales.

Il faut, pour être complet, définir N_c ; c'est le nombre d'atomes appartenant à toutes les chaînes parallèles à l'axe 1 (par exemple) par unité de volume. N_c vaut manifestement: $N/3$, N étant le nombre total d'atomes par unité de volume.

La condition de transition de phase $C_{11}(T_m) - C_{12}(T_m) = 0$ qui détermine Du^2 s'écrit:

$$(72) \quad A_{11} - A_{12} = - \left\{ C_{11}^{\text{el}} - C_{12}^{\text{el}} + C_{11}^{\text{el-ph}} - C_{12}^{\text{el-ph}} \right\} (T_m) = 0$$

$$= Du^2 \left\{ \frac{1}{3} (1 - f(E_1, T_m)) - \frac{N_c}{6} \langle I^2 \rangle k_B T_m (\hbar \omega_0)^{-1} f^{(2)}(E_1, T_m) \right\}$$

Des valeurs $T_m = 43^\circ\text{K}$, $T_1 = 180^\circ\text{K}$, $T_D = 190^\circ\text{K}$ il suit:

$$\frac{1}{3} (1 - f(E_1, T_m)) \approx 0.3172$$

N_c vaut environ $1.36 \cdot 10^{28}$ et la grandeur $D \langle I^2 \rangle$ n'est rien d'autre que $N(\omega) \langle J^2 \rangle \frac{\hbar}{2 M \omega_1 N}$ défini dans Mc Millan (R11)

$\hbar \langle \omega_1 \rangle$ étant une moyenne des énergies phononiques; $D \langle I^2 \rangle$ vaut environ 10^{-2} eV et $\hbar \omega_0 \approx 4 \cdot 10^{-2}$ eV ($\theta_D \approx 400^\circ\text{K}$).

Il faut réajuster les paramètres A_{11} et A_{12} lorsqu'on tient compte de l'interaction électron-phonon. Dans le cas du Nb_3Sn , A_{11} vaut alors $3.3 \cdot 10^{11} [\text{N}/\text{m}^2]$ et $A_{12} = 0.8 \cdot 10^{11} [\text{N}/\text{m}^2]$. Ainsi Du^2 vaut $7.9 \cdot 10^{11} [\text{N}/\text{m}^2]$. Voir page () et suivantes.

Dans la phase tétragonale, des calculs identiques conduisent aux résultats suivants:

$$\begin{aligned} C_{11}^c &= A_{11}^c + C_{11}^{dc} + C_{11}^{ph,dc} = \\ &= A_{11}^c - \frac{2}{3} D(u^c)^2 \frac{1-f(E_i)}{3-f(E_i)} + \frac{N_c}{2} \langle I^2 \rangle (\hbar \omega_0)^{-1} (k_0)^{-1} \cdot D \\ (73) \quad &\cdot \frac{1}{T} f(E_i) [2f(E_i) - 3f(E_i) + 1] \left\{ \frac{1}{3} [u^c - \frac{\partial \mu}{\partial s_{11}}]^2 + \frac{2}{3} (\frac{\partial \mu}{\partial s_{11}})^2 \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{12}^c &= A_{12}^c + \frac{1}{3} D(u^c)^2 \frac{1-f(E_i)}{3-f(E_i)} - \frac{N_c}{2} \langle I^2 \rangle (\hbar \omega_0)^{-1} (k_0)^{-1} \cdot D \\ &\cdot \frac{1}{T} f(E_i) [2f(E_i) - 3f(E_i) + 1] \left\{ \frac{1}{3} (u - \frac{\partial \mu}{\partial s_{11}}) \cdot \frac{\partial \mu}{\partial s_{12}} \right\} \end{aligned}$$

L'équation qui détermine μ s'écrit, dans la phase tétragonale:

$$\begin{aligned} 0 &= 3x + \log(1 + e^{(T_0 - T_1)/T - x}) + 2 \log(1 + e^{(T_0/2 + T_1)/T - x}) \\ &+ \langle I^2 \rangle \frac{N}{2} (\hbar \omega_0)^{-1} \cdot (k_0)^{-1} \cdot \left[\frac{1}{T} \left(\frac{e^{(T_1 - T_0)/T} e^x}{(e^{(T_1 - T_0)/T} e^x + 1)^2} \right) + \frac{2}{T} \frac{e^{(T_1 + T_0/2)/T} e^x}{(e^{(T_1 + T_0/2)/T} e^x + 1)^2} \right] \end{aligned}$$

Les équations qui déterminent $\partial \mu / \partial s_{11}$ et $\partial \mu / \partial s_{12}$ s'écrivent:

$$\frac{\partial \mu}{\partial s_{11}} = \frac{f(E_i) + \langle I^2 \rangle \frac{N_c}{2} (\hbar \omega_0)^{-1} \cdot \rho^{-1} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial s_{11}^2} |_{E_i} - 1}{f(E_i) - 3 + \langle I^2 \rangle \frac{3N_c}{2} (\hbar \omega_0)^{-1} \cdot \rho^{-1} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial s_{11}^2} |_{E_i}} \cdot u$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial s_{12}} = \frac{1}{3 - f(E_i) + \langle I^2 \rangle \frac{N_c}{2} (\hbar \omega_0)^{-1} \cdot \rho^{-1} \cdot \frac{\partial^2 f}{\partial s_{12}^2} |_{E_i}}$$

Dans ces expressions, j'ai négligé $f(E_i)$, $\frac{\partial f(E_i)}{\partial s_{11}}$, $\frac{\partial^2 f(E_i)}{\partial s_{11}^2}$ qui, pour les températures considérées sont toujours plus petites que $2 \cdot 10^{-3}$

Dans la structure tétragonale, la condition de transition de phase: $C_{11}(T_m) - C_{12}(T_m) = 0$ donne $Du^{<2} = 7.4 \cdot 10^{11} [N/m^2]$, dans le cas du Nb_3Sn . Voir page (68) et suivantes.

Conclusion.

Le fait de tenir compte de l'interaction électron-phonon, permet d'améliorer sensiblement les résultats théoriques de C_{11} et C_{12} , au moins dans la phase cubique. En outre, les valeurs Du^2 et $Du^{<2}$ se sont fortement rapprochées l'une de l'autre et leur différence n'est plus que de l'ordre de 7% de la valeur Du^2 , ce qui est raisonnable vu le changement de structure du cristal. Pour V_3Si , les calculs sont identiques, je ne les ai effectués que pour la phase cubique, car $T_m = 21^\circ K$. Les résultats numériques sont tabellés à la page (72) et les figures sont à la page (73).

Renormalisation des énergies phononiques.

La relation (41") page (33), donne pour ce modèle de densité d'états: $c_s = c_s^0 + \frac{W}{N} D(f(E_1) - 1)$. Or cette fonction est monotone croissante en fonction de T . Elle permet donc d'expliquer qualitativement, au moins, les mesures de Axe et Shirane (R1). Voir figure (1), page (74). De même la relation (44) donne pour ce modèle de densité d'états:

$$(74) \quad \hbar \omega_q^{(u)} \approx 0 < T^2 > \left\{ - (e^{-\hbar \omega_q} e^{-x} + 1)^{-1} + \frac{1}{2} \hbar \omega_q^2 (k_B T)^{-1} \frac{e^{\hbar \omega_q x}}{(e^{\hbar \omega_q x} + 1)^2} \right\}$$

ce qui permet d'expliquer qualitativement et quantitativement les résultats des mesures de Schweiss et al. (R18). Voir figures (1,2,3) pages (75, 76). En particulier, la dépendance en température des deux pics de la densité d'états phononiques, est parfaitement rendue.

IV.2. Palladium et alliage Palladium₉₅Rhodium₅.

La susceptibilité magnétique du Pd et de ses alliages avec le Rh (jusqu'à 15% de Rh), varie fortement en fonction de la température T. Ceci montre que $D(E)$ varie brusquement près de E_F . En outre $\chi(T=0)$ passe de 7.33 (emu/g) pour le Pd pur, à 12.73 (emu/g) pour Pd₉₅Rh₅, alors que $D(E_F)$ déduite des mesures de chaleur spécifique, n'augmente que de 5% environ (R4). Ceci implique qu'un modèle à un électron n'est pas adapté à la description des propriétés magnétiques du Pd et de ses alliages; il faut tenir compte de l'interaction électron-électron, dans le calcul de $\chi(T)$.

En introduisant cette interaction dans le calcul de $\chi(T)$, dans l'approximation R.P.A., la susceptibilité magnétique devient:

$$(75) \quad \chi(T) = \chi_0 + 2 \mu_B^2 \frac{S(T)}{1 - U S(T)}$$

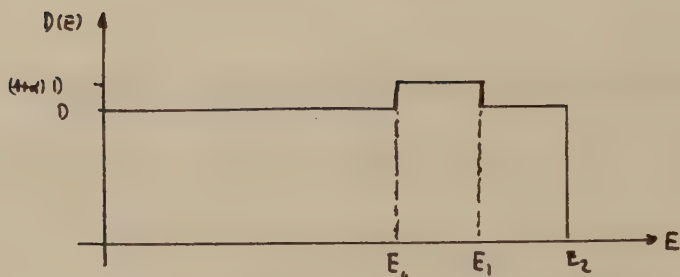
Voir par exemple l'article de A. Blandin (R3).

χ_0 est une constante, d'origine orbitale, U est le potentiel effectif d'interaction électron-électron et $S(T)$ est défini par:

$$(76) \quad S(T) = - \int dE D(E) \cdot \frac{\partial f(E)}{\partial E}$$

Le modèle de densité d'états que je propose afin de décrire les propriétés électroniques du Pd et du Pd₉₅Rh₅, est le suivant:

$$(77) \quad D(E) = \begin{cases} D & 0 \leq E \leq E_0, \quad E_1 \leq E \leq E_2 \\ (1+\alpha) D & E_0 \leq E \leq E_1 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$$



La "vraie" densité d'états est certainement une fonction continue de E . L'approximation que je propose a l'avantage de simplifier considérablement les calculs numériques.

Ce modèle semi-phénoménologique, semblable à ceux étudiés par E.W. Elcock et al. (R 27) est utilisé dans l'étude des corrélations élasto-magnétiques du Pd et du $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$. Il ne rivalise en aucune manière avec les calculs de structure de bande sophistiqués, tels que ceux effectués par O.K. Andersen, (R 28) (R 29), par exemple.

Dans le cas du Pd pur, le niveau de Fermi se situe entre E_1 et E_2 . J'introduis les paramètres suivants:

$$E_2 - E_F = k_B T_2, \quad E_F - E_1 = k_B T_1, \quad E_F - E_0 = k_B T_0.$$

Pour l'alliage $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$, qui montre un maximum de chaleur spécifique électronique dans la série d'alliages $\text{Pd}_{100-x}\text{Rh}_x$, je place E_F entre E_0 et E_1 . Les paramètres les mieux adaptés au calcul numérique sont alors:

$$E_F - E_0 = k_B T_0, \quad E_1 - E_F = k_B T_1, \quad E_2 - E_F = k_B T_2.$$

Le paramètre α est déterminé par la relation:

$$1 + \alpha = \frac{D(E_F)_{\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5}}{D(E_F)_{\text{Pd pur}}}.$$

IV.2.1. Palladium pur.

L'équation qui détermine $\mu(T)$ est dans ce cas:

$$D \bar{E}_F + \alpha D (E_1 - E_0) =$$

$$(79) \quad D \left[-\beta^{-1} \log(1 + e^{-\beta(E_0 - \mu)}) + \beta^{-1} \log(1 + e^{\beta \mu}) \right. \\ \left. - (1 + \alpha) \beta^{-1} \log(1 + e^{-\beta(E_1 - \mu)}) + \beta^{-1} (1 + \alpha) \log(1 + e^{-\beta(E_0 - \mu)}) \right. \\ \left. - \beta^{-1} \log(1 + e^{-\beta(E_1 - \mu)}) + \beta^{-1} \log(1 + e^{-\beta(E_1 - \mu)}) \right]$$

qui devient, en posant $x(T) = \beta(E_F - \mu)$,

$$(79') \quad x(T) + \alpha \frac{T_0 - T_1}{T} + \alpha \left[\log(1 + e^{T_1/T - x}) - \log(1 + e^{T_0/T - x}) \right] \\ + \log(1 + e^{-T_2/T - x}) = 0$$

Une fois $x(T)$ connu, je peux calculer $\xi(T)$ et $\chi(T)$.

$$(80) \quad \xi(T) = \int dE D(E) \left(- \frac{\partial f(E)}{\partial E} \right) = \\ = D \left[1 + \alpha f(E_0) - \alpha f(E_1) - f(E_2) \right] \\ = D \left[1 + \alpha \left[(e^{-T_0/T + x} + 1)^{-1} - (e^{-T_1/T + x} + 1)^{-1} \right] - (e^{T_2/T + x} + 1)^{-1} \right]$$

Le potentiel effectif d'interaction électron-électron U , est déterminé par la relation:

$$(81) \quad \chi(T=0) = \chi_0 + 2 \mu_B^2 \frac{D(\bar{E}_F)}{1 - U D(\bar{E}_F)}$$

$$(81') \Rightarrow u = \frac{1}{D(E_F)} \cdot \left(1 - \frac{2 \mu_B^2 D(E_F)}{\chi(T=0) - \chi_0} \right)$$

Les paramètres libres pour le calcul de $\chi(T)$ sont alors:

$$\chi_0, T_0, T_1, T_2$$

Les calculs numériques m'ont conduit à choisir:

$$T_0 = 150^\circ\text{K}, T_1 = 65^\circ\text{K}, T_2 = 750^\circ\text{K} \text{ et } \chi_0 = 1.4 \cdot 10^{-6} [\text{emu/g}].$$

Des mesures de chaleur spécifique il vient $\alpha = 0.0536$.

Les résultats numériques du calcul de $\chi(T)$ sont tabellés à la page (78) et reproduits graphiquement à la page (79).

IV.2.2. Constante élastique C_{44} .

La seule constante élastique du Pd qui montre une anomalie prononcée, est C_{44} . Il est possible de l'expliquer en partie, en tenant compte de la contribution électronique. Dans l'approximation du potentiel de déformation, cette contribution vaut:

$$(82) \quad C_{44}^e(T) = -2 D v^2 (\xi(T))$$

Comme la contribution des phonons à C_{44} est proportionnelle à T^4 à basse température et linéaire en T à haute température, je l'approxime de la manière suivante:

$$(83) \quad C_{44}^e = \begin{cases} 0 & \forall T \leq 50^\circ\text{K} \\ 8 (T - 50) & \forall T \geq 50^\circ\text{K} \end{cases}$$

Remarque.

Cette approximation peut sembler un peu cavalière, mais elle approche extrêmement bien C_{44}^{ph} de l'alliage $\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}$ (R18). Dans cet alliage, les effets de la forte variation de la densité d'états électroniques sont estompés car le niveau de Fermi de $\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}$ s'est déplacé (la bande "d" de $\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}$ est moins pleine que celle de Pd) et se trouve à un endroit où $D(E)$ est à peu près constante. Ainsi la dépendance en T de C_{44} de $\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}$ est essentiellement due aux phonons. En supposant que la contribution phononique à C_{44} est la même pour le Pd que pour $\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}$, la constante δ est fixée par une mesure de C_{44} de $\text{Pd}_{80}\text{Rh}_{20}$.

δ vaut environ $-1.487 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2 \text{ K}} \right]$ et $2Dv^2$ vaut alors $0.25 \cdot 10^{11} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$ ou $v = 1.08 \text{ [eV]}$.

Les résultats numériques sont tabellés à la page (78) et représentés graphiquement à la page (79).

Remarque.

L'accord numérique entre les valeurs expérimentales et théoriques est assez bon. Mais il ne m'a pas été possible de faire coïncider les minima et maxima de C_{44}^{th} avec ceux de C_{44}^{ex} . Ceci est une indication que la densité d'états choisie n'est pas tout-à-fait adéquate ou que l'approximation du potentiel de déformation n'est pas judicieuse.

Malgré tout, ces calculs montrent que la forte variation de $\chi(\tau)$ et que la forte anomalie de $C_{44}(T)$ peuvent être attribués à la rapide variation de $D(E)$ près de E_F .

IV.2.3. Susceptibilité magnétique de $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$.

Dans ce cas-ci, avec les paramètres introduits à la page (60) pour cet alliage, l'équation qui détermine $\chi(T)$ est:

$$\chi(T) + \alpha \frac{T_0}{T} + \alpha \left[\log(e^{-T_0/T - x} + 1) - \log(e^{-T_1/T - x} + 1) \right] + \log(e^{-T_2/T - x} + 1) = 0$$

La susceptibilité $\chi(T)$ vaut, comme dans le cas du Pd pur,

$$\chi(T) = \chi_0 + 2 \mu_B^2 \frac{S(T)}{1 - U S(T)}$$

où cette fois $S(T)$ vaut:

$$(84) \quad S(T) = D \left[1 - \alpha (f(E_0) - f(E_1)) - f(E_2) \right] \\ = D \left[1 + \alpha \left[(e^{-T_0/T + x} + 1)^{-1} - (e^{-T_1/T + x} + 1)^{-1} \right] - (e^{-T_2/T + x} + 1)^{-1} \right]$$

Le paramètre U change un peu, celui de Pd vaut 0.42 [eV atome] celui de $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$ vaut 0.43 [eV atome]. Les valeurs de T_0 , T_1 , T_2 qu'il faut choisir pour Pd et celles qui conviennent pour $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$ ne correspondent pas tout-à-fait à la même densité d'états. Dans le cas du Pd j'ai:

$$E_1 - E_0 = k_B \cdot 85^\circ \text{K}$$

$$E_2 - E_0 = k_B \cdot 900^\circ \text{K}$$

Dans le cas du $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$ j'ai

$$E_1 - E_0 = k_B \cdot 140^\circ \text{K}$$

$$E_2 - E_0 = k_B \cdot 640^\circ \text{K}.$$

C'est l'expression d'une propriété bien connue des alliages de Pd Rh et de Pd Ag et qui est la suivante:

La structure de bande de ces alliages n'est pas une

structure de bande rigide. C'est-à-dire que la structure de bande de ces alliages change assez fortement en fonction de la concentration de Rh ou Ag.

IV.2.4. Constante élastique C_{44} .

Les mêmes calculs que ceux effectués pour le Pd pur, conduisent aux valeurs numériques suivantes:

$$2Dv^2 = 0.142 \cdot 10^{11} \left[\frac{N}{m^2} \right] \quad \text{et}$$

$$\delta = -1.48 \cdot 10^{11} \left[\frac{N}{m^2 \cdot K} \right]$$

Malheureusement, il ne m'a pas été possible de reproduire la constance de C_{44}^{ex} pour T variant de 0°K à 300°K. Mais encore une fois, je peux attribuer la plupart des effets anharmoniques aux électrons. Les résultats des calculs sont tabellés à la page (78) et dessinés à la page (80).

Weinmann, dans sa thèse (R21), a estimé expérimentalement le potentiel de déformation dans les alliages $Pd_{100-x}Ag_x$, x variant de 0 à 10% et dans les alliages de $Pd_{100-x}Rh_x$, x variant cette fois de 0 à 20%. Ses résultats montrent que le potentiel de déformation dépend assez fortement de la concentration de Ag ou Rh. Ce qui signifie que l'approximation du potentiel de déformation n'est pas tout-à-fait applicable. Et qu'une connaissance plus détaillée de $E_n(\gamma)$ serait souhaitable.

Valeur des paramètres et résultats numériques pourNb₃Sn.

$$T_1 = 180^\circ\text{K}, \quad T_D = 190^\circ\text{K}, \quad T_m = 43^\circ\text{K}.$$

$$D = 3.5 \left[\frac{\text{états}}{\text{eV atome}} \right] = 1.2 \cdot 10^{48} \left[\frac{\text{états}}{\text{Joule m}^3} \right]$$

$$\text{Densité de Nb}_3\text{Sn} = 8.4 \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right]$$

$$\chi_0 = 1.52 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{emu}}{\text{g}} \right] = 161 \left[\text{m}^{-3} \right]$$

$$\Delta\chi = 1.16 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{emu}}{\text{g}} \right] = 123 \left[\text{m}^{-3} \right]$$

$$\langle (\hbar^{-1} l_z)^2 \rangle = 0.78$$

$$A_{11}^> = 3.60 \quad A_{12}^> = 0.66 \quad A_{44}^> = 0.51$$

$$A_{11}^< = 3.15 \quad A_{12}^< = 0.84 \quad A_{44}^< = 0.465$$

Sans interaction électron-phonon, les valeurs de l'énergie de déformation sont :

$$Du^>^2 = 8.90 \quad Du^<^2 = 15.5 \quad Dv^2 = 0.365$$

ce qui correspond à :

$$u^> = 5.40 \text{ eV} \quad v = 1.09 \text{ eV} \quad v^2 / u^2 = 0.04$$

Avec interaction électron-phonon, les seuls changements sont les suivants :

$$A_{11}^> = 3.30, \quad A_{12}^> = 0.80, \quad Du^>^2 = 7.90, \quad Du^<^2 = 7.43$$

Toutes les constantes élastiques et tous les potentiels de déformation sont à multiplier par 10^{11} et les unités sont alors en $\left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$.

$$\text{Nombre de cellules élémentaires par m}^3 = 6.79 \cdot 10^{27}.$$

$$\text{Nombre d'atomes par m}^3 = 5.43 \cdot 10^{28}.$$

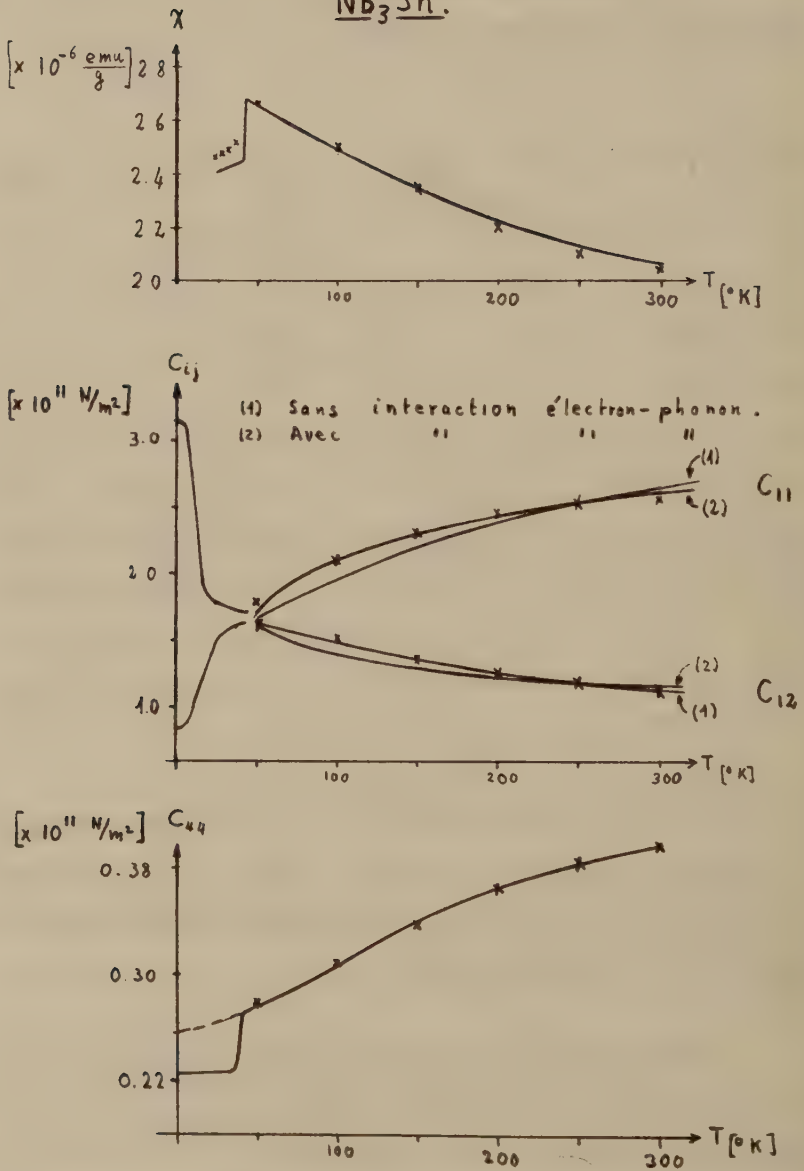
Dans le tableau ci-dessous, je reporte les valeurs expérimentales et théoriques de χ , C_{11} , C_{12} , C_{44} , pour Nb_3Sn .

T	χ^{ex}	χ^{th}	C_{11}^{ex}	C_{11}^{th}	C_{11}^{th}	C_{12}^{ex}	C_{12}^{th}	C_{12}^{th}	C_{44}^{ex}	C_{44}^{th}
0				3.15			0.84			
25	2.47	2.41		1.78			1.52			
30	2.48	2.42		1.71			1.56			
35	2.50	2.43		1.63			1.60			
40	2.52	2.43		1.63			1.60			
50	2.66	2.65	1.78	1.67	1.69	1.65	1.63	1.61	0.280	0.273
00	2.50	2.49	2.12	1.94	2.04	1.51	1.49	1.43	0.312	0.307
50	2.34	2.34	2.32	2.20	2.23	1.37	1.36	1.33	0.338	0.340
00	2.20	2.22	2.43	2.40	2.37	1.26	1.26	1.27	0.363	0.364
50	2.10	2.13	2.51	2.55	2.47	1.19	1.18	1.21	0.384	0.382
00	2.04	2.06	2.55	2.67	2.56	1.13	1.13	1.17	0.396	0.396

La première colonne de C_{11}^{th} et C_{12}^{th} donne les valeurs de ces constantes élastiques sans tenir compte de la correction de l'interaction électron-phonon; les secondes colonnes donnent les valeurs qui en tiennent compte.

Les valeurs de susceptibilité magnétique sont à multiplier par 10^{-6} et les unités sont alors en emu/g ; celles des modules élastiques sont à multiplier par 10^{11} et les unités sont en

N/m^2 .

Nb₃Sn.

Les croix représentent les valeurs expérimentales.

les courbes pleines sont déduites de la théorie.

Valeur des paramètres et résultats numériques pour

$$\underline{V_3Si.}$$

$$T_1 = 110^\circ K, \quad T_m = 21^\circ K$$

$$D = 3.75 \left[\frac{\text{états}}{\text{eV atome}} \right] = 1.79 \cdot 10^{48} \left[\frac{\text{états}}{\text{Joule.m}^3} \right]$$

$$\text{Densité de } V_3Si = 5.80 \left[\frac{g}{cm^3} \right]$$

$$\chi_0 = 4.15 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{emu}}{g} \right] = 301 \left[m^{-3} \right]$$

$$\Delta\chi = 4.55 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{emu}}{g} \right] = 330 \left[m^{-3} \right]$$

$$\langle (\chi^{-1}_{12})^2 \rangle = 1.14$$

$$A_{11}^> = 3.55 \quad A_{12}^> = 0.85 \quad A_{44}^> = 0.833$$

Sans interaction électron-phonon, les valeurs de l'énergie de déformation sont :

$$Du^2 = 8.14 \quad Dv^2 = 0.112$$

ce qui correspond à :

$$u = 4.21 \text{ eV} \quad v = 0.49 \text{ eV} \quad \frac{v^2}{u^2} = 0.014$$

Avec interaction électron-phonon, les seuls changements sont les suivants :

$$A_{11}^> = 3.40, \quad A_{12}^> = 0.95, \quad Du^{>2} = 7.58.$$

Toutes les constantes élastiques et tous les potentiels de déformation sont à multiplier par 10^{11} et les unités sont alors en $\frac{N}{m^2}$.

$$\text{Nombre de cellules élémentaires par } m^3 = 9.52 \cdot 10^{27}.$$

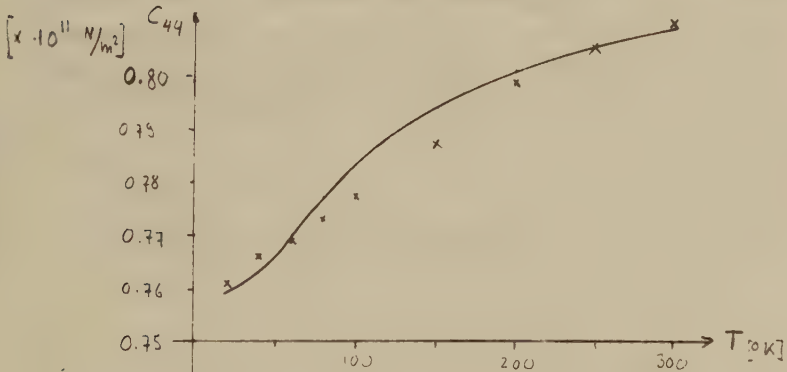
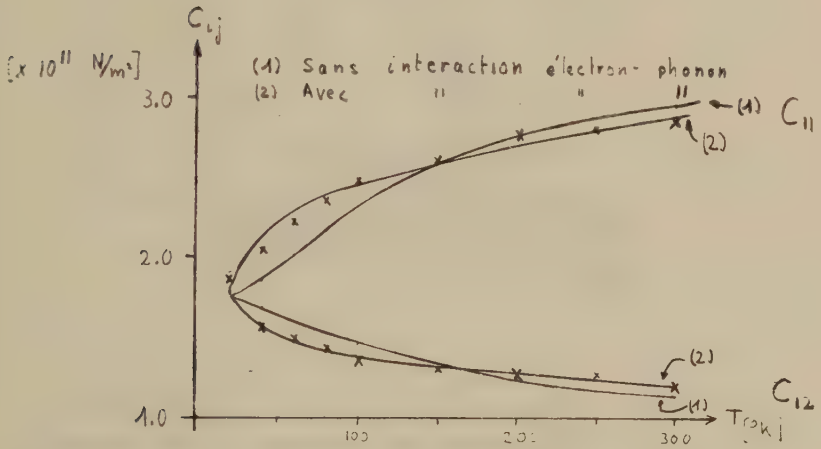
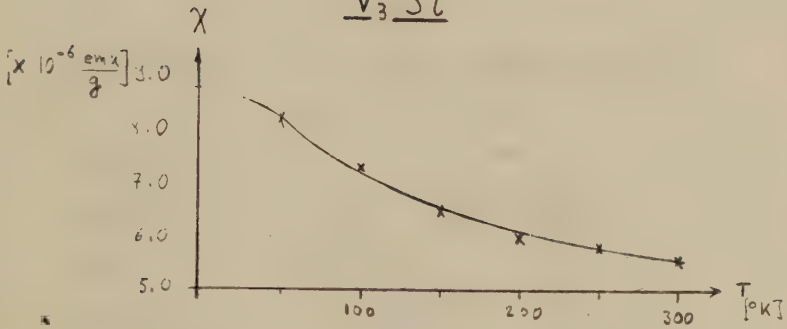
$$\text{Nombre d'atomes par } m^3 = 7.6 \cdot 10^{28}.$$

Dans le tableau ci-dessous, je reporte les valeurs expérimentales et théoriques de χ , C_{11} , C_{12} , C_{44} pour $V_3\text{Si}$.

T	χ^{exp}	χ^{th}	C_{11}^{ex}	C_{11}^{th}	C_{11}^{th}	C_{12}^{ex}	C_{12}^{th}	C_{12}^{th}	C_{44}^{ex}	C_{44}^{th}
21			1.84	1.75	1.77	1.84	1.75	1.77	0.761	0.759
40			2.05	1.86	2.08	1.62	1.70	1.61	0.766	0.763
50	8.2	8.2								
60			2.24	2.03	2.33	1.50	1.61	1.45	0.769	0.770
80			2.37	2.19	2.42	1.43	1.53	1.44	0.773	0.777
100	7.3	7.19	2.49	2.34	2.49	1.37	1.46	1.41	0.777	0.783
150	6.45	6.51	2.64	2.61	2.63	1.34	1.32	1.34	0.787	0.794
200	6.0	6.07	2.77	2.77	2.75	1.26	1.24	1.28	0.798	0.801
250	5.78	5.77	2.82	2.91	2.84	1.24	1.17	1.23	0.805	0.806
300	5.6	5.55	2.87	2.97	2.91	1.20	1.14	1.20	0.810	0.809

La première colonne de C_{11}^{th} et C_{12}^{th} donne les valeurs de ces constantes élastiques sans tenir compte de la correction de l'interaction électron-phonon; les secondes colonnes donnent les valeurs qui en tiennent compte.

Les valeurs de susceptibilité magnétique sont à multiplier par 10^{-6} et les unités sont alors en $[\text{emu/g}]$; celles des modules élastiques sont à multiplier par 10^{11} et les unités sont en $[\text{N/m}^2]$.

V₃Si

Les croix représentent les valeurs expérimentales.

Les courbes pleines sont déduites de la théorie.

Résultats des mesures de J.D. Axe et G. Shirane.

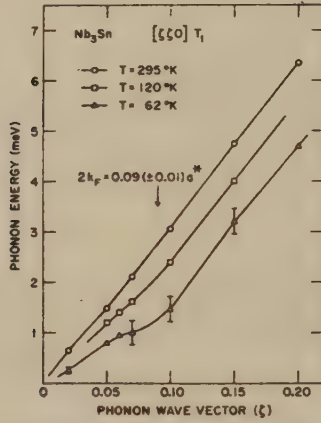
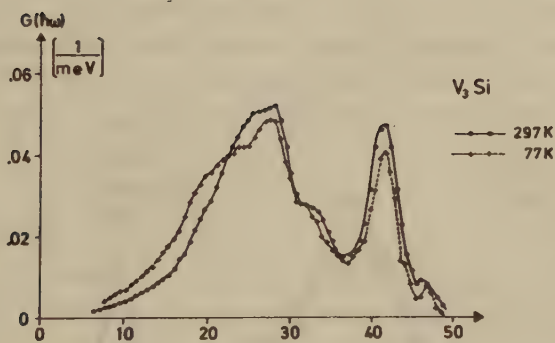
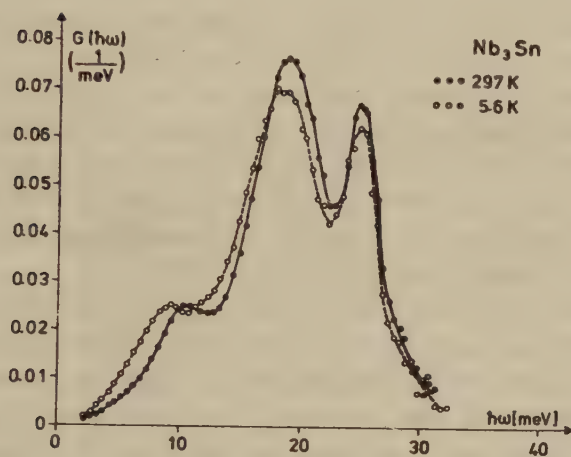


FIG. 4. $[110]T_1$ phonon dispersion at small wave vector for three temperatures. The kink which appears at low temperatures may perhaps be understood as a Kohn anomaly which is in turn closely related to the elastic instability.

Pour de très petits vecteurs onde $\vec{q}$, $|\vec{q}| \leq 0.05$ a, on voit que $c_s = \frac{\partial h_{\vec{q}}}{\partial \vec{q}}$ dépend assez fortement de T. Le modèle proposé prévoit cette dépendance, au moins qualitativement. Les calculs numériques prévoient également que c_s dépend très peu de T dès que T est plus grand que 300°K environ.

Résultats des mesures de B.P. Schweiss et al.

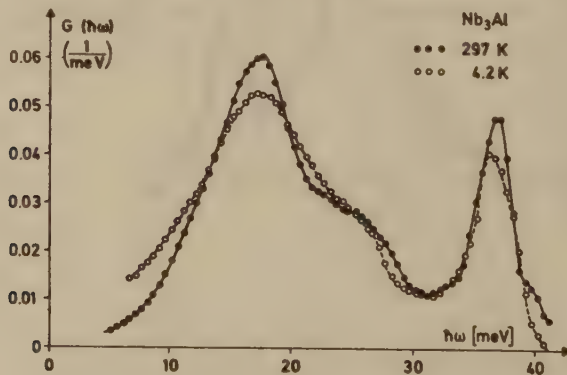


Il faut remarquer le déplacement des pics de densité d'états en fonction de T . Dans le cas de Nb_3Sn , le pic qui se trouve au voisinage de 10 meV se déplace de 2 meV environ lorsque T passe 5.6°K à 297°K; lorsque T augmente, ce pic se déplace vers les "hautes" énergies. Le pic qui se trouve aux environs de 18 meV, se comporte de la même manière que le précédent, mais son déplacement n'est que de 1 meV environ. Quant au dernier pic dont l'énergie est environ de 25 meV son déplacement est négligeable, mais très légèrement vers les "basses" énergies, lorsque T passe de 5.6°K à 297°K.

Le modèle proposé rend parfaitement ces variations.

Dans le cas de V_3Si , la situation est très similaire, mais la densité d'états phononiques, se déforme quelque peu et l'interprétation des résultats n'est plus aussi simple.

Dans le cas de Nb_3Al , dont la susceptibilité magnétique est quasiment indépendante de T et par conséquent, la densité d'états électroniques bien approchée par une constante au voisinage de E_F , les effets anharmoniques dûs aux électrons, n'existent pas. Ceci se traduit, en particulier, par le fait que les pics de la densité d'états phononiques ne se déplacent pas en fonction de la température T . Les mesures de J.D. Axe et G. Shirane confirme bien cette prédiction.



Valeur des paramètres et résultats numériques pourPd et Pd₉₅Rh₅.

A) Pd.

$$T_0 = 150^\circ\text{K}, \quad T_1 = 65^\circ\text{K}, \quad T_2 = 750^\circ\text{K}.$$

$$\alpha = 0.05357.$$

$$D = 2.00 \left[\frac{\text{états}}{\text{eV atome spin}} \right] = 8.4 \cdot 10^{47} \left[\frac{\text{états}}{\text{Joule m}^3 \text{ spin}} \right].$$

$$\chi_0 = 1.4 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{emu}}{\text{g}} \right] = 210 \left[\text{m}^{-3} \right]$$

$$\Delta\chi = 5.84 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{emu}}{\text{g}} \right] = 814 \left[\text{m}^{-3} \right]$$

$$U = 0.42 \left[\text{eV atome} \right] = 9.94 \cdot 10^{-49} \left[\text{Joule m}^3 \right]$$

$$A_{44} = 0.718 \cdot 10^{11} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

$$\delta = -1.478 \cdot 10^7 \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}} \right]$$

$$2Dv^2 = 0.25 \cdot 10^{11} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

$$\text{Nombre d'atomes par m}^3 = 6.73 \cdot 10^{28}$$

$$\text{Nombre de mailles élémentaires par m}^3 = 1.68 \cdot 10^{28}$$

B) Pd₉₅Rh₅.

$$T_0 = 90^\circ\text{K}, \quad T_1 = 80^\circ\text{K}, \quad T_2 = 750^\circ\text{K}.$$

$$\Delta\chi = 11.6 \cdot 10^{-6} \left[\frac{\text{emu}}{\text{g}} \right] = 1750 \left[\text{m}^{-3} \right]$$

$$A_{44} = 0.767 \cdot 10^{11} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

$$2Dv^2 = 0.185 \cdot 10^{11} \left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

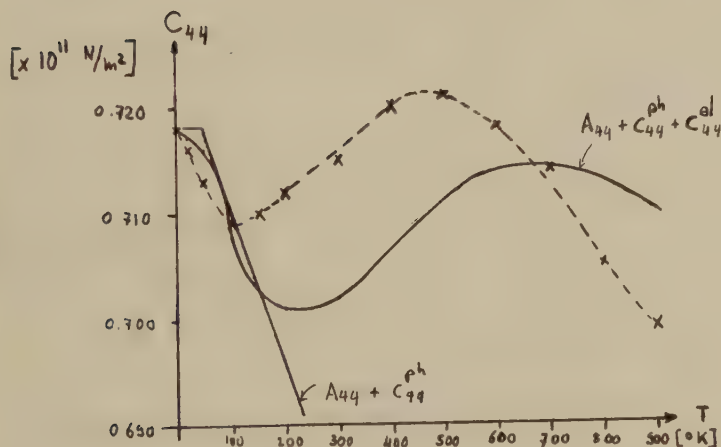
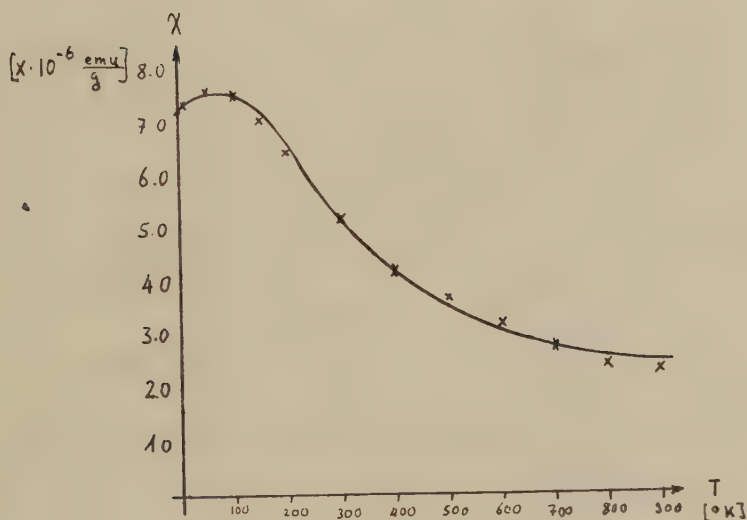
$$U = 0.43 \left[\text{eV atome} \right] = 1.032 \cdot 10^{-48} \left[\text{Joule m}^3 \right]$$

Les autres paramètres sont les mêmes que ceux du Pd pur.

Dans le tableau ci-dessous, je reporte les valeurs expérimentales et théoriques de χ et C_{44} pour Pd et $\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$.

T	Pd				$\text{Pd}_{95}\text{Rh}_5$			
	χ^{ex}	χ^{th}	C_{44}^{ex}	C_{44}^{th}	χ^{ex}	χ^{th}	C_{44}^{ex}	C_{44}^{th}
0		7.23	0.718	0.718			0.759	0.757
20	7.33	7.29	0.716	0.717	12.73	12.81	0.759	0.757
50	7.54	7.54	0.713	0.716	11.67	11.20	0.759	0.760
100	7.51	7.52	0.709	0.708	10.14	9.88	0.759	0.756
150	7.06	7.21	0.710	0.703	8.74	9.04	0.759	0.751
200	6.45	6.62	0.712	0.701	7.59	7.96	0.759	0.747
300	5.21	5.23	0.715	0.702	6.01	5.88	0.760	0.744
400	4.20	4.20	0.720	0.707	4.6	4.52	0.761	0.742
500	3.70	3.54	0.721	0.711	3.7	3.72	0.755	0.741
600	3.20	3.10	0.718	0.714	3.3	3.22	0.750	0.738
700	2.75	2.81	0.713	0.714	2.9	2.89	0.740	0.733
800	2.42	2.59	0.705	0.713	2.6	2.65	0.728	0.728
900	2.3	2.43	0.699	0.710	2.4	2.47	0.720	0.721

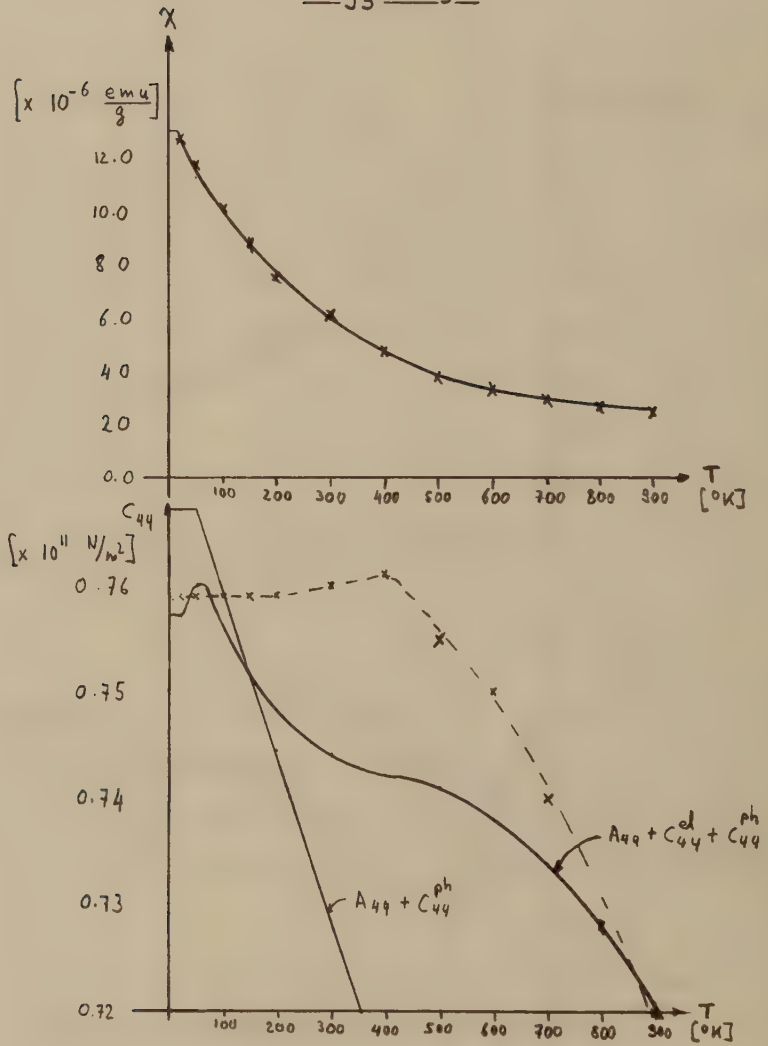
Les valeurs de susceptibilité magnétique sont à multiplier par 10^{-6} et les unités sont alors en $\left[\frac{\text{emu}}{\text{g}}\right]$; celles des modules élastiques sont à multiplier par 10^{11} et les unités sont en $\left[\frac{\text{N}}{\text{m}^2}\right]$.

Pd.

Les croix représentent les valeurs expérimentales.

Les courbes pleines sont déduites de la théorie.

Pd₉₅Rh₅.



Les croix représentent les valeurs expérimentales.

Les courbes pleines sont déduites de la théorie.

CONCLUSION.

La condition d'équilibre d'un cristal, libre de toute contrainte, s'exprime par la relation: $\frac{\partial F}{\partial \gamma} \Big|_0 = 0$; où F est l'énergie libre totale du cristal. Dans un modèle à un électron et à un phonon, par exemple, cette condition devient: $\frac{\partial F}{\partial \gamma} \Big|_0 = \frac{\partial F^{el}}{\partial \gamma} \Big|_0 + \frac{\partial F^{ph}}{\partial \gamma} \Big|_0 = 0$

Or puisque la dépendance en température de F^{el} est différente, en général, de celle de F^{ph} , la condition d'équilibre se scinde en deux: $\frac{\partial F^{el}}{\partial \gamma} \Big|_0 = 0$; $\frac{\partial F^{ph}}{\partial \gamma} \Big|_0 = 0$

Il faut donc, dans des modèles tels que ceux étudiés au cours de ce travail, commencer par vérifier ces conditions.

Lorsque les modèles sont plus élaborés et tiennent compte, dans certaines approximations, de l'interaction électron-électron ou électron-phonon, la difficulté de cette vérification devient vite insurmontable. Mais dans le cas où l'effet d'une déformation sur les niveaux d'énergie électronique, est décrit par un potentiel de déformation, la discussion des conditions de stabilité est fortement simplifiée. Il m'a ainsi été possible de vérifier ces conditions pour le modèle proposé par Cohen (R5) dans le cas d'un cisaillement, et ceci, même en introduisant l'interaction électron-phonon. Ceci a été fort utile car la contribution de l'interaction électron-phonon aux modules élastiques est surprenante par son importance: elle peut atteindre 10% à 15% de la valeur totale des modules de cisaillement, dans les composés de structure Al_5 , Nb_3Sn et V_3Si .

Une analyse des différentes contributions, orbitales et de spin, à la susceptibilité magnétique, me permet d'affirmer que l'approximation qui consiste à poser χ_{para}^{orb} indépendant de T est fausse dès que la susceptibilité de spin, elle, dépend de la température T. En fait il est possible d'approcher χ_{para}^{orb} par $\chi_{para}^{orb} = \chi_0 + \Delta\chi(\tau)$ où χ_0 ne dépend pas de T et où $\Delta\chi(\tau)$ dépend de T de la même manière que χ_{para}^{spin} . Ce résultat présuppose une théorie à un électron. Si l'on tient compte de l'interaction électron-électron, ce résultat n'est probablement plus correct, et la dépendance en T de χ_{para}^{orb} sera différente de celle de χ_{para}^{spin} .

Ces résultats, fort simples, permettent néanmoins de prendre en considération des modèles à un électron, pour décrire les propriétés électroniques de certains composés contenant des éléments de transition.

Puisque l'interaction électron-phonon, a des conséquences si importantes sur le comportement des constantes élastiques, il est naturel d'examiner ses conséquences sur les propriétés des phonons. Encore une fois, les résultats sont intéressants car ils mettent en évidence une corrélation entre les propriétés des phonons et des électrons. En effet, on voit que si la densité d'états électroniques varie brusquement au voisinage du niveau de Fermi, la densité d'états des phonons, elle, dépendra de la température. Bien que cette corrélation soit, en général peu marquée, elle est parfaitement établie grâce aux observations de B.P. Schweiss (R18).

Les différents résultats obtenus analytiquement, ont été utilisés en conjonction avec le modèle de Cohen (R5) pour tenter d'expliquer les anomalies observées dans Nb_3Sn et V_3Si . Les résultats numériques obtenus sont en accord remarquable avec les valeurs expérimentales. Ceci est d'autant plus satisfaisant que le nombre de paramètres ajustables est relativement petit. J'aimerais souligner l'intérêt d'un modèle tel que celui utilisé pour décrire les propriétés électroniques de Nb_3Sn , V_3Si ou tel que celui utilisé pour les alliages de Pd:

- 1) Bien qu'ils soient très simples, ils permettent de mettre en évidence de nombreuses corrélations.
- 2) Ils permettent d'aller au delà des meilleurs calculs de structure de bande existants, pour l'étude de ces corrélations; car ces calculs ne peuvent pas encore donner la densité d'états électroniques avec une définition suffisante pour pouvoir prédire la dépendance en température des grandeurs thermodynamiques observées.
- 3) Leur simplicité permet d'effectuer tous les calculs sur une machine à calculer de poche.

Pour terminer ce travail, j'aimerais relancer "la balle" aux expérimentateurs en leurs proposant encore une fois l'expérience décrite sommairement à la page (50). Il me semble qu'elle permettrait d'étudier l'influence de la transition de phase conducteur-supraconducteur sur les constantes élastiques. Et, inversement, de faire des prédictions sur le comportement de la densité d'états électroniques au voisinage du niveau de Fermi, lors de cette même transition de phase. Les composés Nb_3Sn et V_3Si sont, à mon avis d'excellents cristaux pour cette étude, car leur densité d'états est telle que les constantes élastiques varient encore en fonction de la température aux environs de $T = 15^\circ\text{K}$.

Liste des références.

- R1) J.D. Axe, G. Shirane, Phys. Rev. B 8 1965 (1973)
- R2) B.W. Batterman, C.S. Barrett, Phys. Rev. 149 296 (1966).
- R3) A. Blandin, in Theory of Condensed Matter I.A.E.A. conf., 1968
- R4) D.W. Budworth, F.E. Hoare, J. Preston, Proc. Roy. Soc. A 257 250 (1960).
- R5) R.W. Cohen, G.D. Cody, J. Halloran, Phys. Rev. Lett. 19 840 (1967).
- R6) C.P. Enz, Magnétisme des électrons de conduction, cours uni. Genève 1966.
- R7) C.P. Enz, Méthodes des problèmes à N corps, cours de troisième cycle de la physique en Suisse Romande.
- R8) Ø. Fischer, M. Peter, S. Steinemann, Helv. Phys. Acta 42 459 (1969).
- R9) A. Junod, thèse, uni. Genève. (fig. 5.6, 7.5, 8.9)
- R10) R.S. Leigh, Phil. Mag. 42 139 (1951).
- R11) W.L. Mac Millan, Phys. Rev. 167 331 (1968).
- R12) R. Mailfert, B.W. Batterman, J.J. Hanak, Physica Status Solidi 32 K67 (1969).
- R13) R. Mailfert, B.W. Batterman, J.J. Hanak, Physics Letters 24A 315 (1967).
- R14) A. Messiah, Mécanique quantique, Dunod, Paris, 1965.
- R15) W. Rehwald, M. Rayl, R.W. Cohen, G.D. Cody, Phys. Rev. B 6 363 (1972).
- R16) L.R. Testardi, Physical Acoustics X, page 209.

- R17) M. Posternak, thèse, uni. Lausanne, 1976.
- R18) B.P. Schweiss, B. Renker, E. Schneider, W. Reichardt, in Superconductivity in d and f Band Metals, edited by D.H. Douglass Plenum Press New-York and London.
- R19) E. Walker, thèse uni. Genève, 1971.
- R20) D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, John and Sons, Inc. New-York, London, Sydney, Toronto.
- R21) J. Wanagel, B. Batterman, Journal of Applied Physics 41 3610 (1970).
- R22) C. Weinmann, thèse, uni. Lausanne, 1974.
- R23) C.P. Enz, Green Functions applied to Phonon Problems in The Many Body Problems, Plenum Press 1969.
- R24) M. Born and K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford 1964.
- R25) J. Labbé, J. Friedel, J. Phys. Radium 27, 153, (1966)
- R26) J. Labbé, Phys. Rev. 158, 647, (1967).
- R27) E.W. Elcock, P. Rhodes, A. Teviotale, Proc. Roy. Soc. A221, 53, (1954).
- R28) O.K. Andersen, Phys. Rev. B2, 883, (1970).
- R29) O.K. Andersen, J. Appl. Phys. 41, 1225, (1970).
- R30) C. Kittel, Introduction à la physique de l'état solide, Dunod, Paris 1970.
- R31) L. Landau et E. Lifchitz, Théorie de l'élasticité Edition Mir Moscou 1967.
- R32) J.M. Ziman, Electrons and Phonons, Oxford University Press, London 1960.
- R33) W. Brauer, Einführung in die Elektronentheorie der Metalle, Fried. Vieweg & Sohn Braunschweig.

- R34) J.M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. 97, 869, (1955).
R35) W. Kohn, D. Sherrington, Rev. Mod. Phys. 42, 1, (1970).
R36) C.P. Enz, in Rendiconti della Scuola Internazionale
di Fisica "E. Fermi". (Varenna)
R37) J.S. Helman, W. Baltensperger, Phys. kondens. Materie,
5, 60, (1966). Et
J.S. Helman, W. Baltensperger, Phys. kondens. Materie,
15, 346, (1973).
R38) J.S. Helman, W. Baltensperger, Phys. Rev. B 15, 4109,
(1973).

<u>TABLE DES MATIERES.</u>	Page.
Chapitre 0. Introduction.	1
Chapitre I. Constantes élastiques.	5
I.1.1. Contribution des phonons aux constantes élastiques, dans l'approximation des forces centrales à deux corps.	5
I.1.2. Constantes élastiques d'origine phononique.	9
I.1.3. Contribution du réseau aux constantes élastiques.	11
I.2. Contribution électronique aux constantes élastiques.	12
I.2.1. Métaux "normaux", électrons libres.	12
I.2.2. Etats de Bloch dans un réseau primitif.	14
I.2.3. Réseau non-primitif.	15
I.2.4. Interaction électron-électron.	19
Chapitre II. Propriétés magnétiques.	24
Chapitre III. Interaction électron-phonon.	32
III.1. Renormalisation des fréquences phononiques.	32
III.2. Contribution de l'interaction électron-phonon aux constantes élastiques.	36

Chapitre IV. Applications numériques.	42
IV.1. Composés de structure Al ₅ , modèle de densité d'états "R.C.A".	42
IV.1.1. Susceptibilité magnétique.	45
IV.1.2. Constantes élastiques.	45
IV.1.3. Transition de phase et phase tétragonale.	50
IV.1.4. Susceptibilité magnétique	54
IV.1.5. Constantes élastiques C_{11}^{el} , C_{12}^{el} , C_{44}^{el} .	54
IV.1.6. Contribution de l'interaction électron-phonon aux constantes élastiques.	57
IV.2 Palladium et alliage Palladium ₉₅ Rhodium ₅ .	61
IV.2.1. Palladium pur.	62
IV.2.2. Constante élastique C_{44} .	64
IV.2.3. Susceptibilité magnétique de Pd ₉₅ Rh ₅ .	66
IV.2.4. Constante élastique C_{44} .	67
Conclusion.	81.
Liste des références.	84

